

Citation 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-86472
(P2000-86472A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/13		A 6 1 K 7/13	
C 0 9 B 67/42		C 0 9 B 67/42	B
			A

審査請求 有 請求項の数50 O L (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願平11-196815	(71) 出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22) 出願日	平成11年7月9日 (1999.7.9)	(72) 発明者	ジェラルド ラン フランス国 95390 サン プリ, リュ エール, トマ 51ペー
(31) 優先権主張番号	9 8 0 8 8 3 5	(72) 発明者	ジャン コトレ フランス国 78480 ヴェルヌイユ シュ ール セーヌ, リュ デュ プレ ルース ラン 13
(32) 優先日	平成10年7月9日 (1998.7.9)	(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆 (外1名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 カチオン性直接染料と増粘ポリマーを含有するケラチン繊維の染色用組成物

(57) 【要約】

【課題】 均一な染色性と、優れた耐性を有する染色用組成物を提供する。

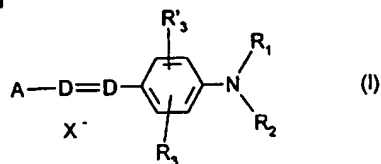
【解決手段】 染色に適した媒体中に、少なくとも1種の所定の化学式のカチオン性直接染料を含有してなるケラチン繊維の染色用組成物において、少なくとも1種の特定の増粘ポリマーを含有せしめ、これをケラチン繊維に塗布する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に：

(1) a) 次の式(I)：

【化1】



【上式(I)中、

Dは、窒素原子又は-CH基を表し、

R1及びR2は、同一でも異なってもよく、水素原

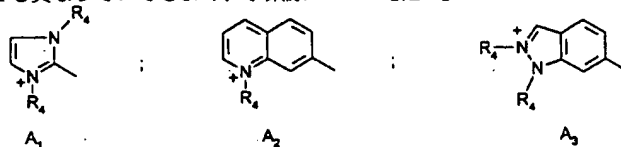
子；一又は複数のC1-C4アルキル基で置換されていてもよく、窒素又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは-CN、-OH又は-NH2基で置換され得るC1-C4アルキル基；4'-アミノフェニル基を表し、

R3及びR3'は、同一でも異なってもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、シアノ基、又はC1-C4アルキル、C1-C4アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、

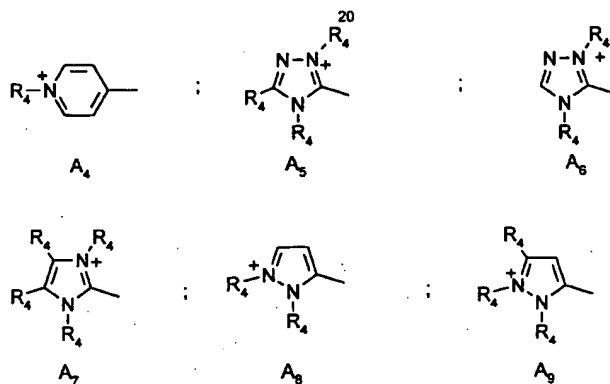
10 X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、

Aは、次の式で示される構造A1ないしA19：

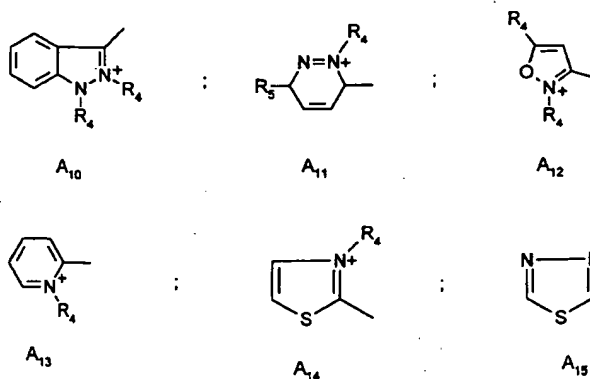
【化2】



【化3】



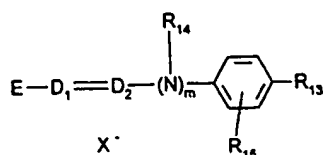
【化4】



【化5】

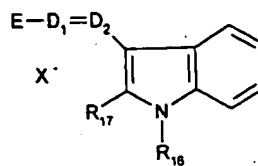


5



(III)

6



(III')

(上式(III)及び(III')中、

R₁₃ は、水素原子、C₁-C₄ アルコキシ基、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ基を表し、

R₁₄ は、一又は複数のC₁-C₄ アルキル基で置換されていてよく、及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくはC₁-C₄ アルキル基、又は水素原子を表し、

R₁₅ は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、

R₁₆ 及びR₁₇ は、同一でも異なってもよく、水

素原子又はC₁-C₄ アルキル基を表し、

D₁ 及びD₂ は同一でも異なってもよく、窒素原子又は-CH基を表し、

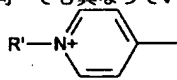
m=0又は1であり、

R₁₃ が未置換アミノ基である場合、D₁ 及びD₂ は、同時に-CH基を表し、またm=0であると理解され、

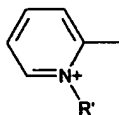
X⁻ は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、

Eは、次の式で示される構造E1ないしE8：

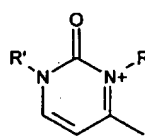
【化10】



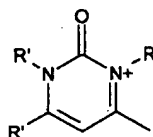
E1



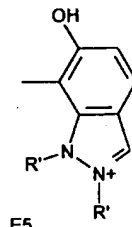
E2



E3

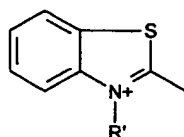


E4

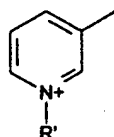


E5

【化11】

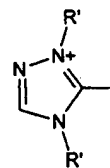


E6



E7

及び

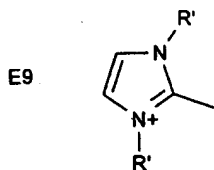


E8

【上式中、R'はC₁-C₄ アルキル基を表す】から選択される基を表し、

m=0で、D₁ が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示される構造E9：

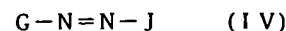
【化12】



E9

【上式中、R'はC₁-C₄ アルキル基を表す】の基を表すこともできる} の化合物；

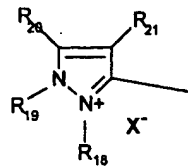
d) 次の式(IV)：



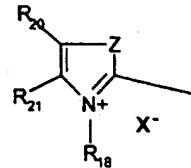
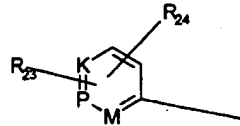
【上式(IV)中、符号Gは次の構造G₁ないしG₃：

【化13】

7

G₁

8

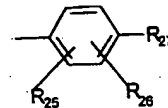
G₂G₃

〔上記構造G₁ないしG₃中、
R₁₈は、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子又はC₁-C₄アルキル基で置換され得るフェニル基又はC₁-C₄アルキル基を示し；R₁₉は、C₁-C₄アルキル基又はフェニル基を示し；R₂₀とR₂₁は、同一でも異なってもよく、C₁-C₄アルキル基、フェニル基を表すか、又は構造G₁の場合には、共同して一又は複数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしくはNO₂基で置換されたベンゼン環を形成し、構造G₂の場合は、共同して一又は複数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしくはNO₂基で置換されていてもよいベンゼン環を形成し；R₂₀はまた水素原子を示し得るものであり；Zは、酸素もしくは硫黄原子又は-NR₁₉基を示し；Mは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を表し；Kは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を表し；Pは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を表し；rは0又は1であり；R₂₂はO⁻原子、C₁-C₄アルコキシ基又はC₁-C₄アルキル基を表し；R₂₃とR₂₄は、同一でも異なってもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄アルキルもしくはC₁-C₄アルコキシ基又は-NO₂基を表し；X⁻は、好ましくは塩化物、ヨウ化物、メチルスルファート、エチルスルファート、アセタート及びペルクロラートから選択されるアニオンを表し；R₂₂がO⁻を示す場合、rは0であり；K又はP又はMがC₁-C₄の-N-アルキルX⁻を示す場合、R₂₃又はR₂₄は水素原子以外であり；Kが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、M=P=-CH、-CRであり；Mが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、K=P=-CH、-CRであり；Pが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、K=M=-CH又は-CRを示し；Zが硫黄原子を示し、R₂₁がC₁-C₄アルキルを示す場合、R₂₀は水素原子以外であり；Zが-

NR₂₂を示し、R₁₉がC₁-C₄アルキルを示す場合、G₂のR₁₈、R₂₀又はR₂₁基の少なくとも1つはC₁-C₄アルキル基以外である〕から選択される基を表し；符合Jは：

— (a)次の構造J₁：

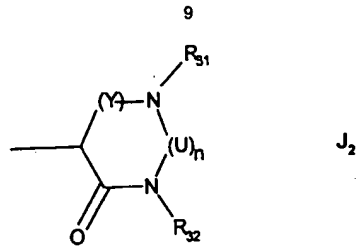
【化14】

J₁

〔構造J₁において、R₂₅は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄アルキルもしくはC₁-C₄アルコキシ基、-OH基、-NO₂、-NHR₂₈、-NR₂₉R₃₀、-NHCO(C₁-C₄)アルキルを表すか、又はR₂₆と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員環を形成し；R₂₆は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄アルキルもしくはC₁-C₄アルコキシ基を表すか、又はR₂₇又はR₂₈と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員環を形成し；R₂₇は、水素原子、-OH基、-NHR₂₈基、又は-NR₂₉R₃₀基を表し；R₂₈は、水素原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル基、C₂-C₄ポリヒドロキシアルキル基又はフェニル基を表し；R₂₉とR₃₀は、同一でも異なってもよく、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル基又はC₂-C₄ポリヒドロキシアルキル基を表す〕の基：

— (b)一又は複数のC₁-C₄アルキル、アミノ又はフェニル基で置換可能で、他のヘテロ原子及び／又はカルボニル基を含有し得る、5-又は6員の窒素性複素環基、特に次の構造J₂：

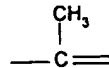
【化15】



【構造】₂において、

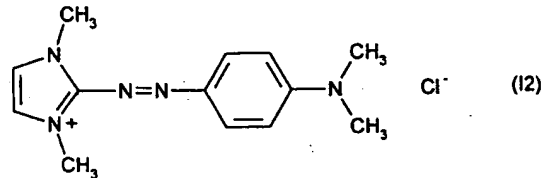
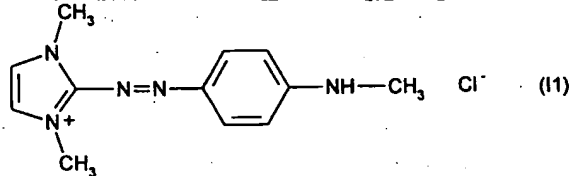
R₃₁ と R₃₂ は、同一でも異なってもよく、水素原子、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基を表し；Y は -CO-基又は次の式：

【化16】

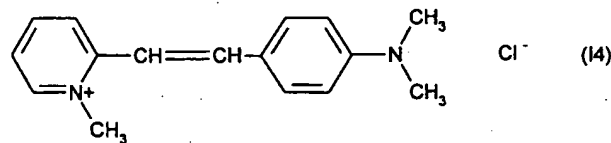
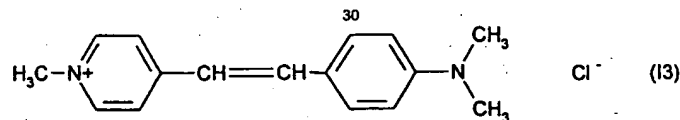


の基を示し、

n = 0 又は 1 であり、n が 1 である場合、U は -CO-基



【化18】

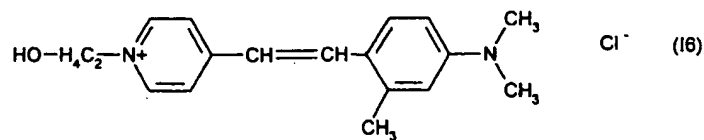
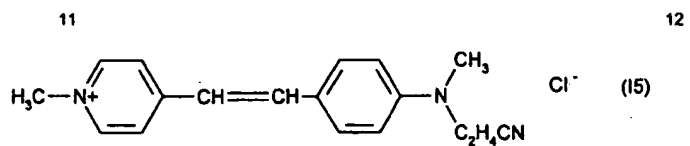


【化19】

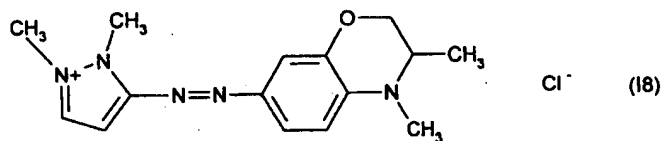
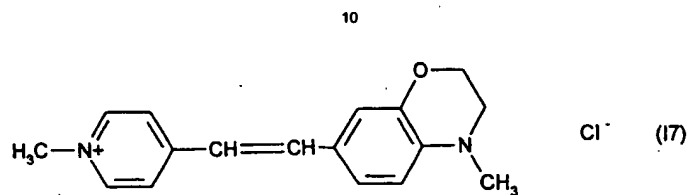
を示す]の基を表す)の化合物、から選択される少なくとも1つの化合物であるカチオン性直接染料を含有する染色用組成物において、(i i)₁ -脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー；(i i)₂ -脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するアニオン性の両親媒性ポリマー；(i i)₃ -脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するカチオン性の両親媒性ポリマー；からなる群から選択される少なくとも1つの増粘ポリマー、をさらに含有してなることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を染色するための組成物。

【請求項2】 式(I)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(I1)ないし(I54)：

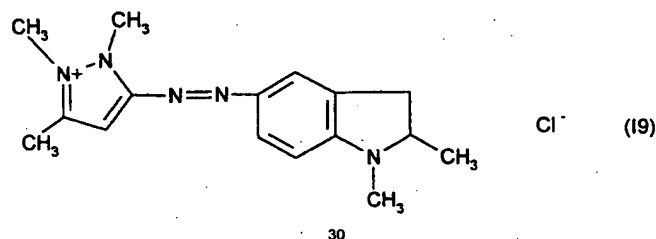
【化17】



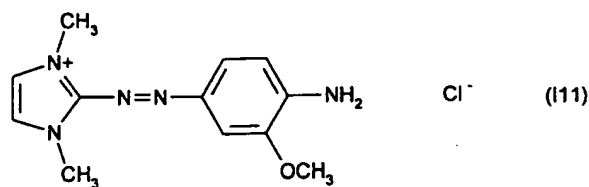
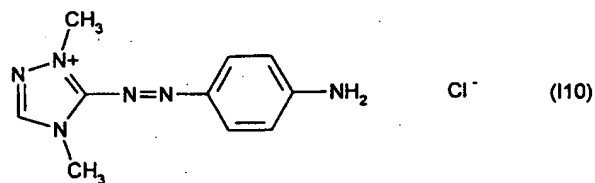
【化20】



【化21】



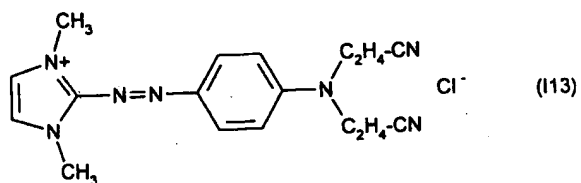
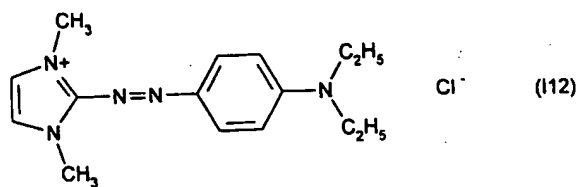
【化22】



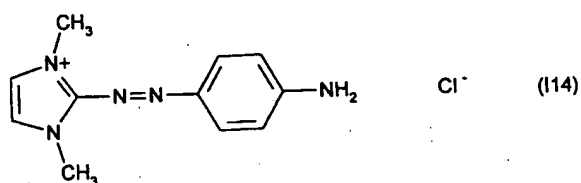
【化23】

13

14

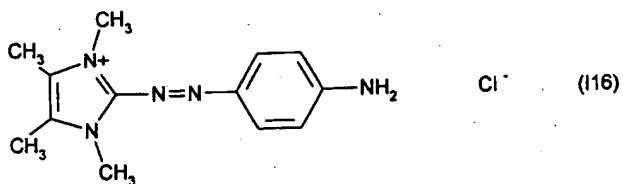
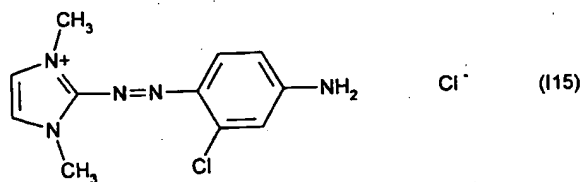


【化24】

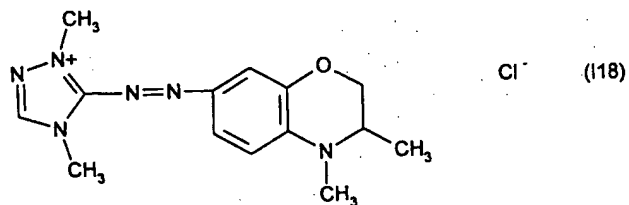
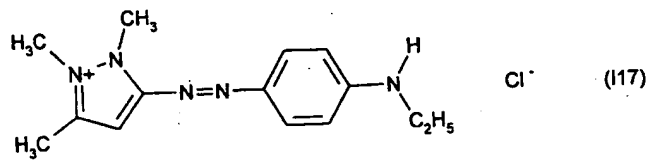


20

【化25】



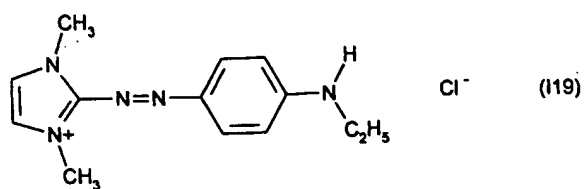
【化26】



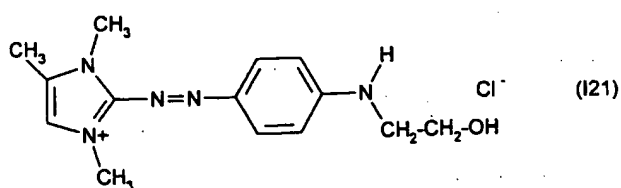
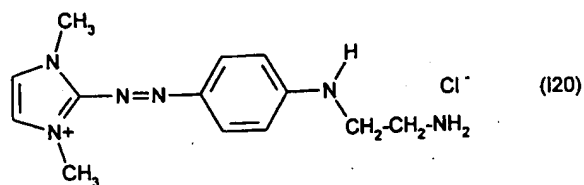
【化27】

15

16

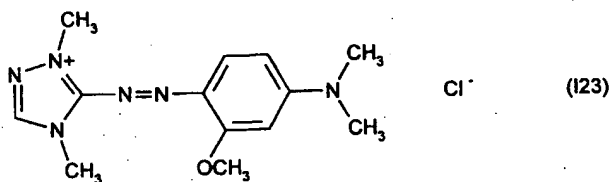
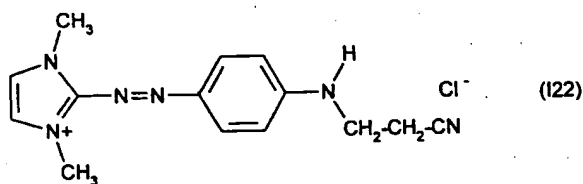


【化28】

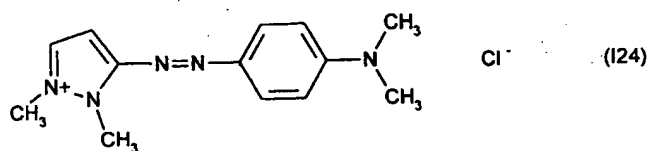


20

【化29】

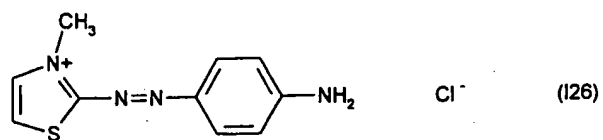
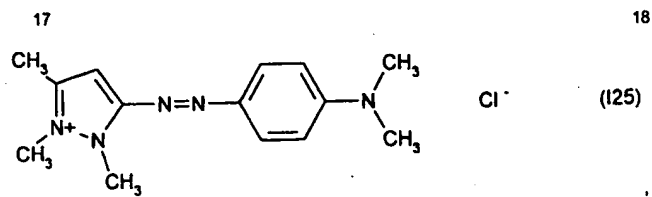


【化30】

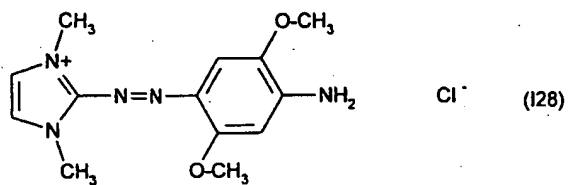
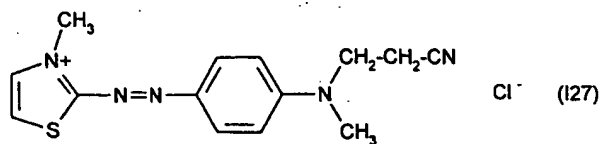


40

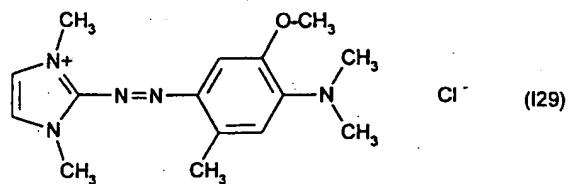
【化31】



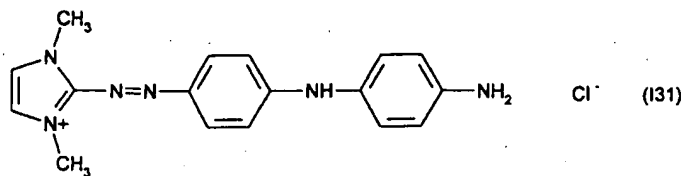
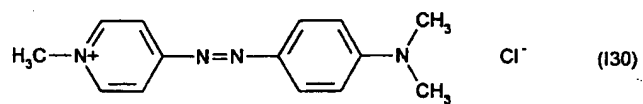
【化32】



【化33】



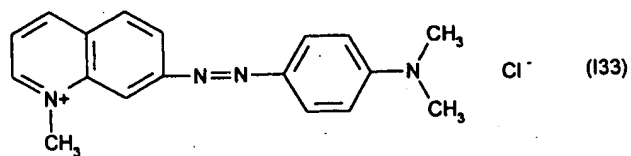
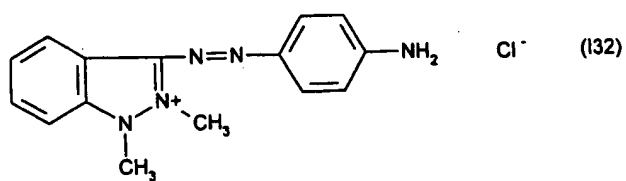
【化34】



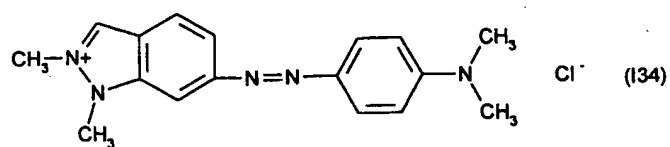
【化35】

19

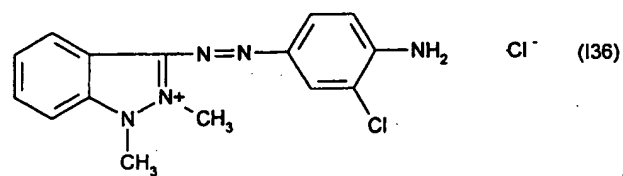
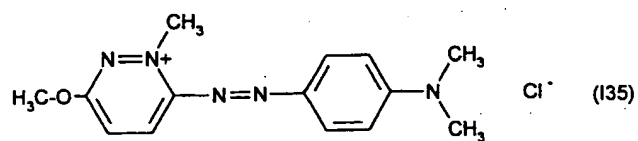
20



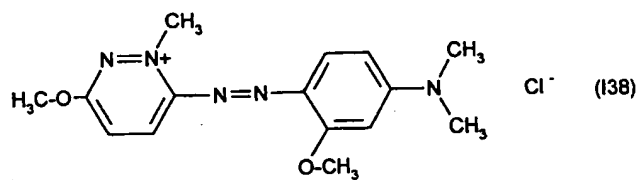
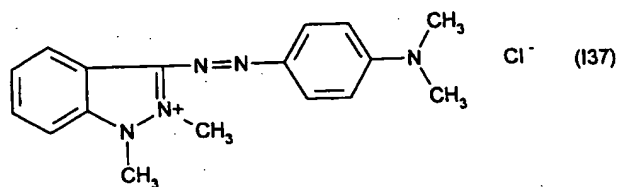
【化36】



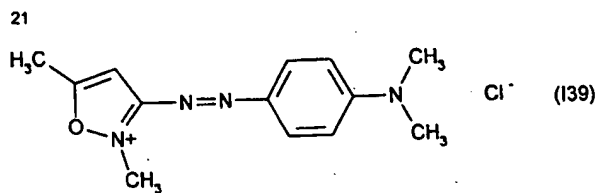
【化37】



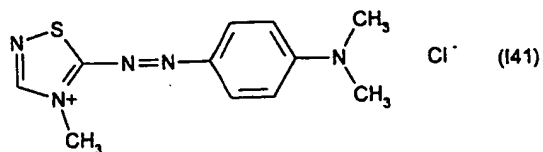
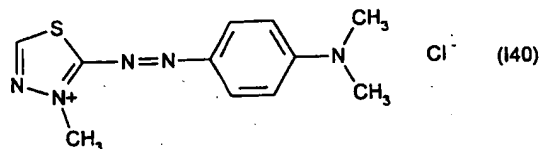
【化38】



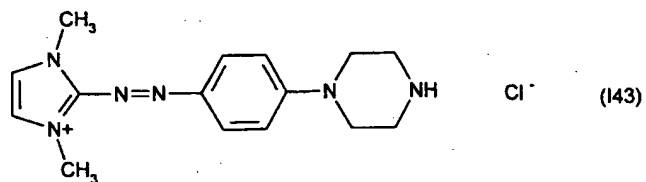
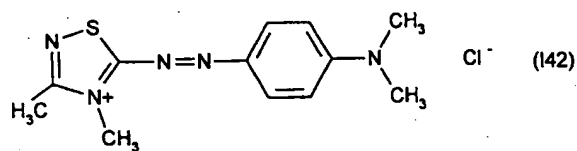
【化39】



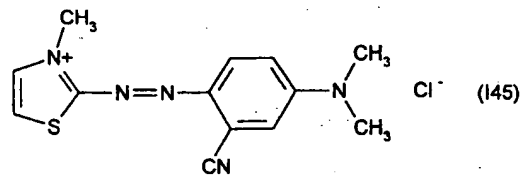
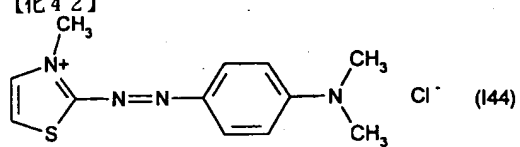
【化40】



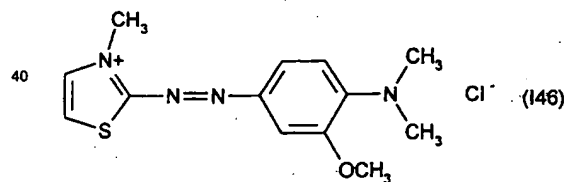
【化41】



【化42】



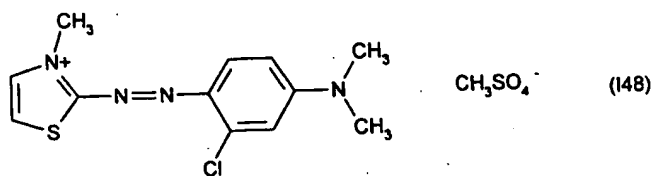
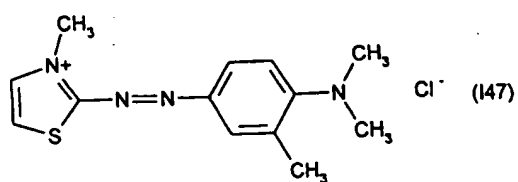
【化43】



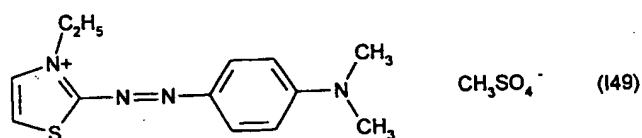
【化44】

23

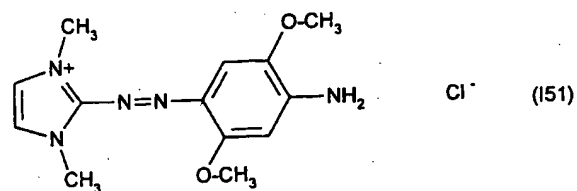
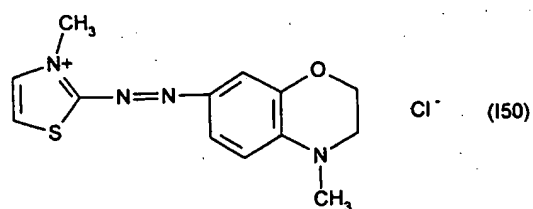
24



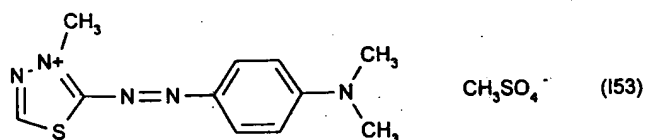
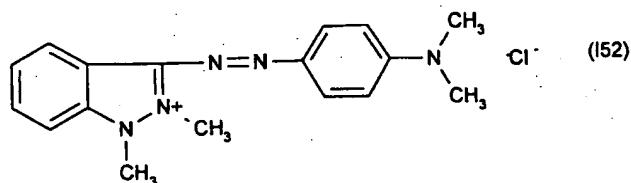
【化45】



【化46】



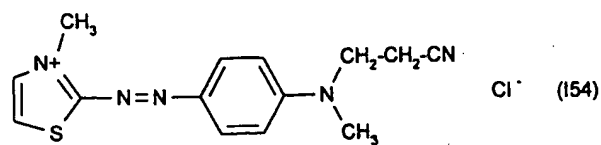
【化47】



【化48】

25

26



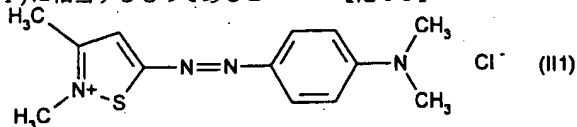
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求
項1に記載の組成物。

【請求項3】 カチオン性直接染料が、構造(I1)、
(I2)、(I14)及び(I31)に相当するものであるこ

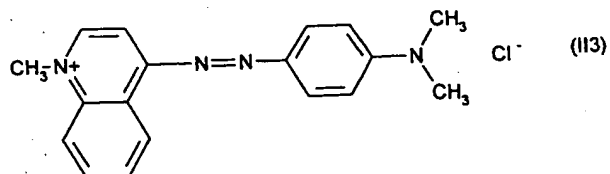
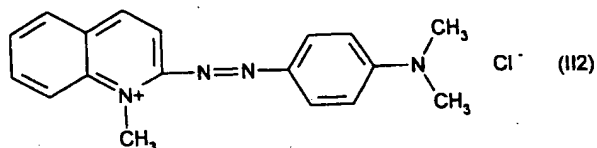
とを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 式(I1)のカチオン性直接染料が、次に
示す構造(II1)ないし(II9)：

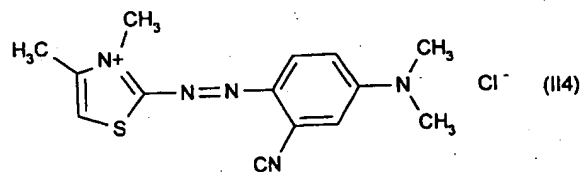
【化49】



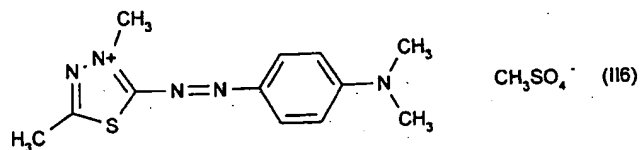
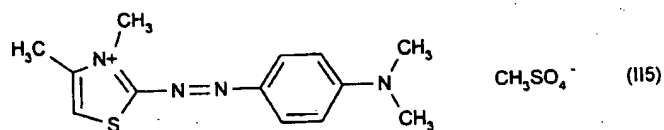
【化50】



【化51】



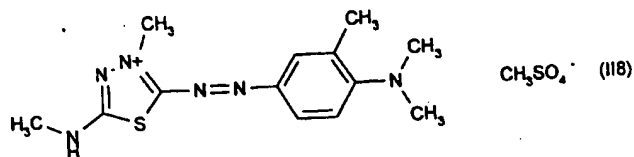
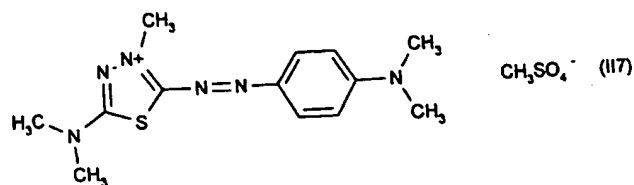
【化52】



【化53】

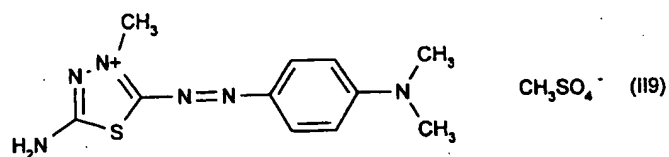
27

28



及び

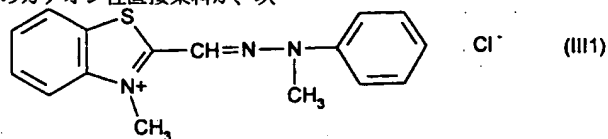
【化54】



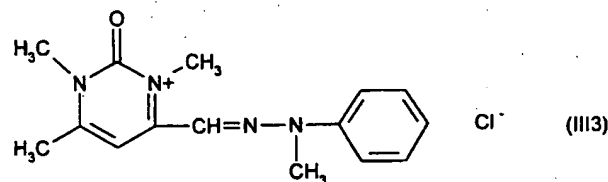
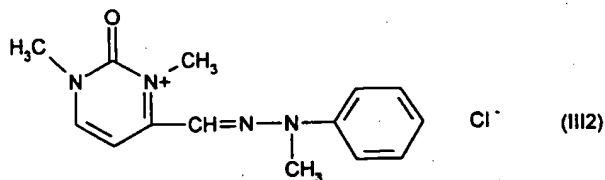
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【化55】

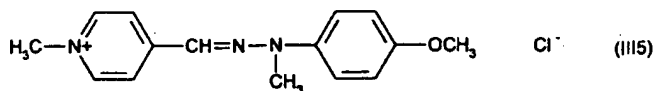
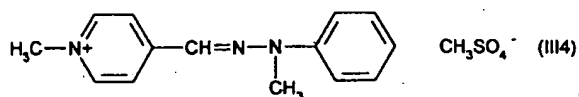
【請求項5】 式(III1)のカチオン性直接染料が、次



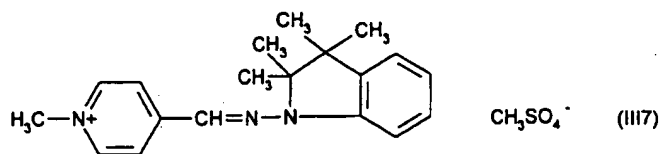
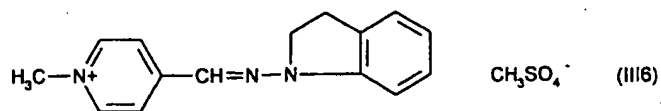
【化56】



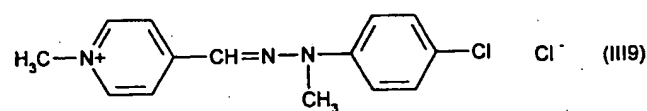
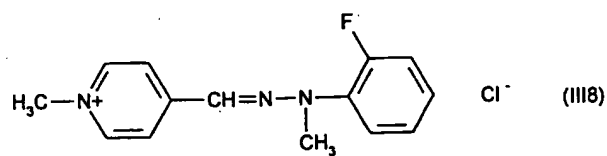
【化57】



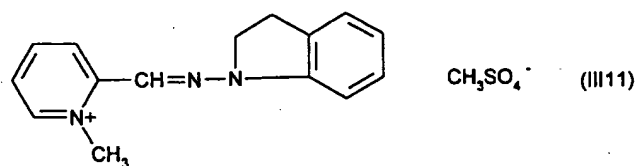
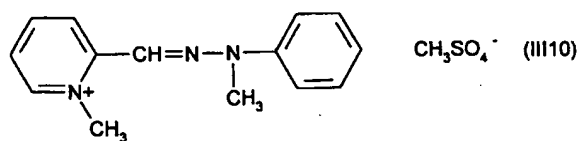
【化58】



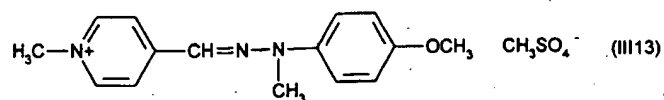
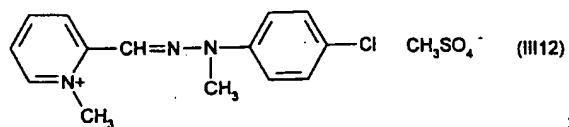
【化59】



【化60】



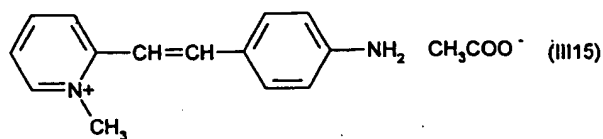
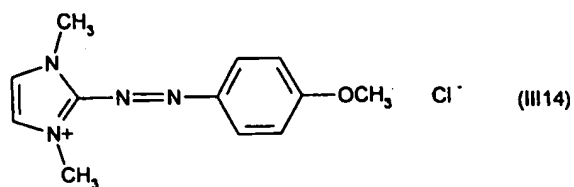
【化61】



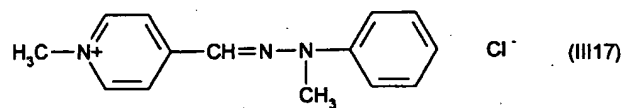
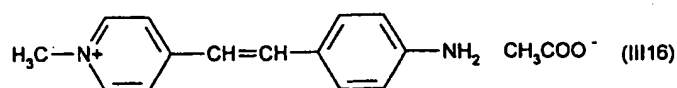
【化62】

31

32

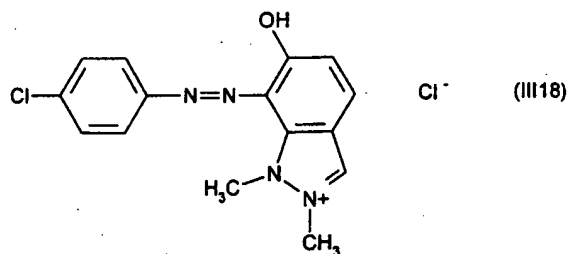


【化63】



;及び

【化64】



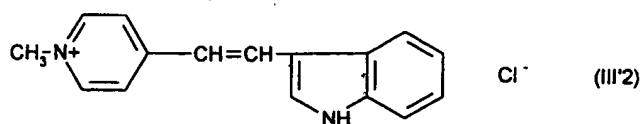
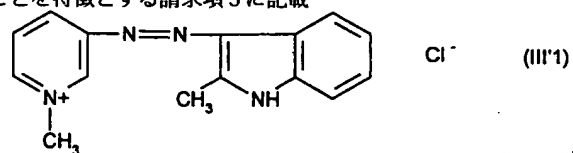
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 式(III)のカチオン性直接染料が、構造(III4)、(III5)及び(III3)に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項5に記載

の組成物。

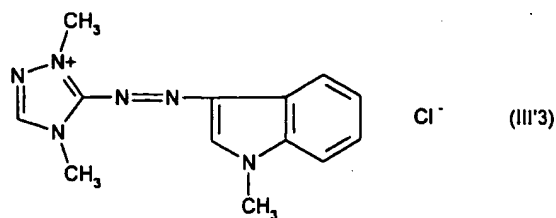
【請求項7】 式(III')のカチオン性直接染料が、次に示す構造(III'1)ないし(III'3)：

【化65】



;及び

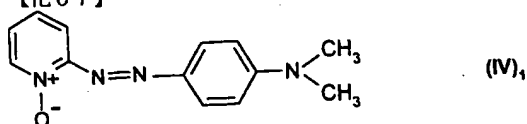
【化66】



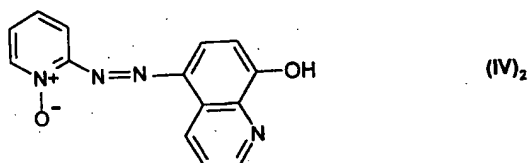
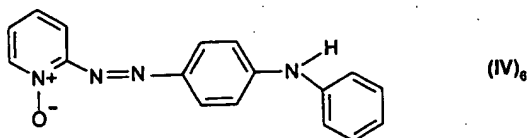
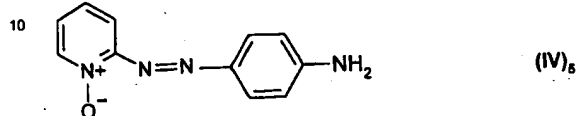
に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 式(IV)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(IV)₁ないし(IV)₇：

【化67】

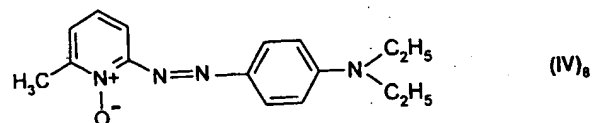
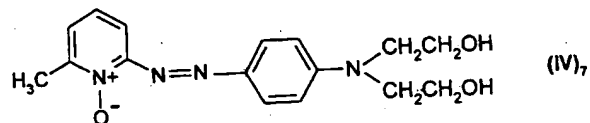
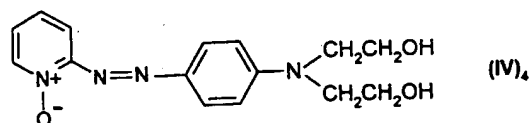
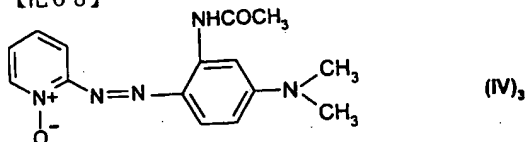


【化69】



【化70】

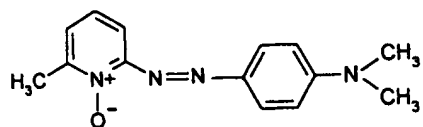
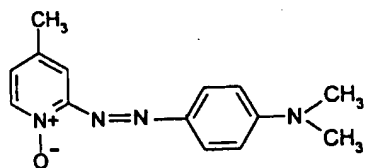
【化68】



【化71】

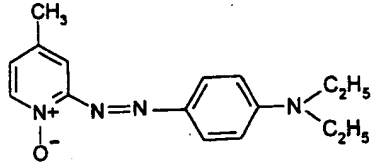
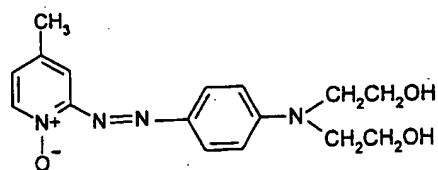
35

36

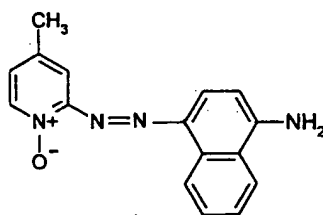
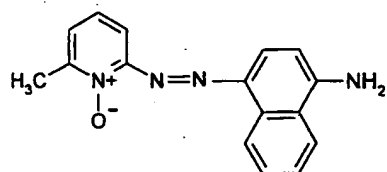
(IV)₉(IV)₁₀

【化7 2】

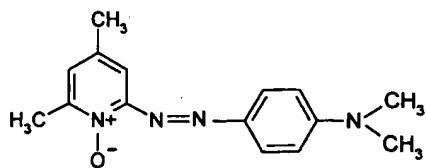
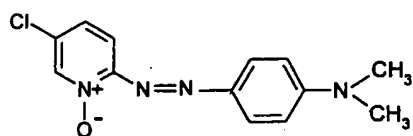
【化7 3】

(IV)₁₁(IV)₁₂

20

(IV)₁₃(IV)₁₄

【化7 4】

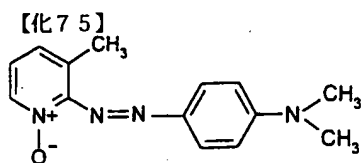
(IV)₁₅(IV)₁₆

50

37

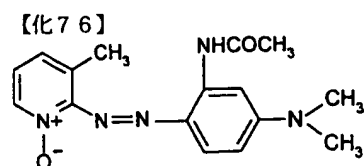
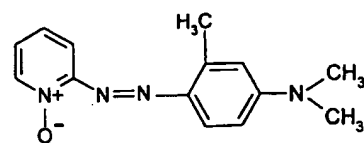
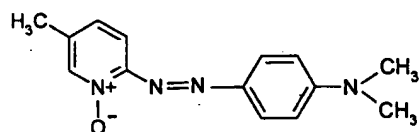
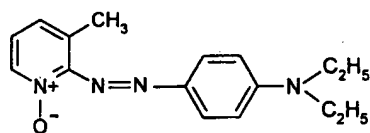
38

【化75】

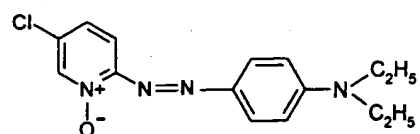
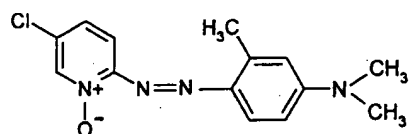
(IV)₁₇

【化77】

【化76】

(IV)₁₈ 10(IV)₁₉(IV)₂₀(IV)₂₁

【化78】

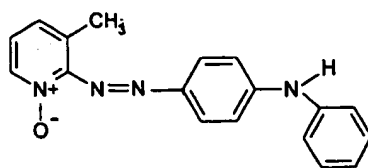
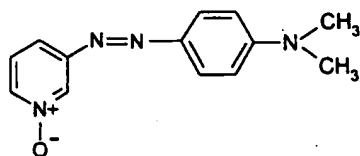
(IV)₂₂(IV)₂₃

【化79】

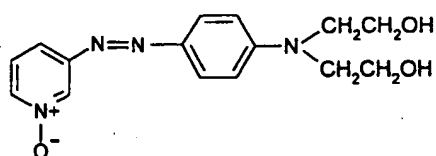
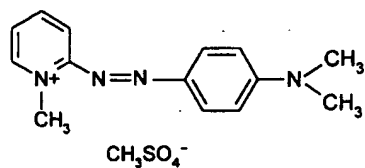
40

39

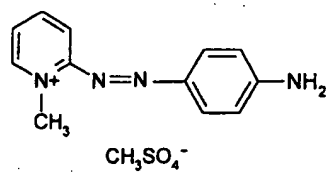
40

(IV)₂₄(IV)₂₅

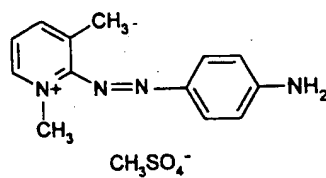
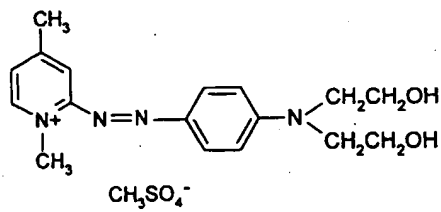
【化80】

(IV)₂₆(IV)₂₇

【化81】

(IV)₂₈

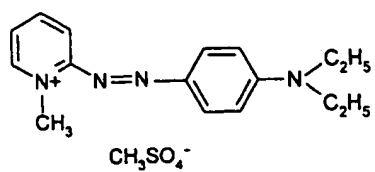
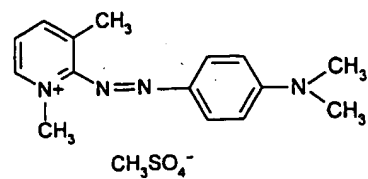
【化82】

(IV)₂₉(IV)₃₀

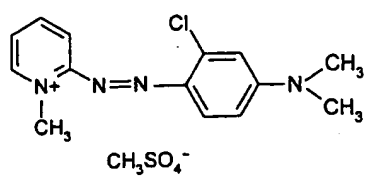
【化83】

41

42

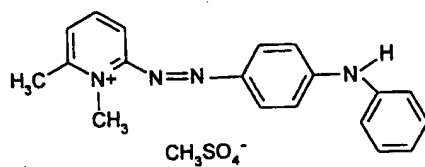
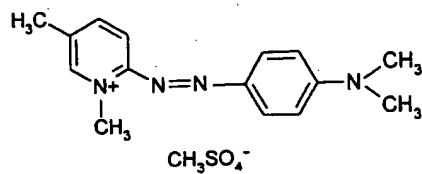
(IV)₃₁(IV)₃₂

【化84】

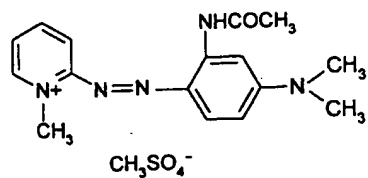
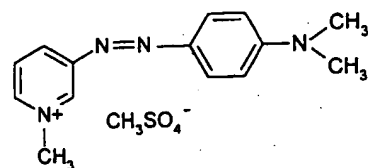
(IV)₃₃

20

【化85】

(IV)₃₄(IV)₃₅

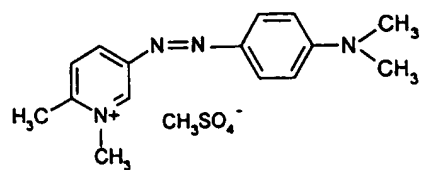
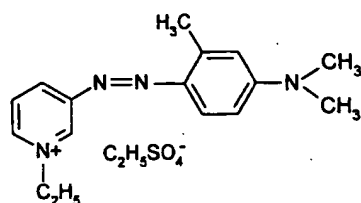
【化86】

(IV)₃₆(IV)₃₇

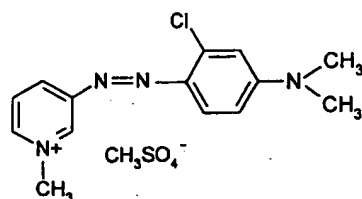
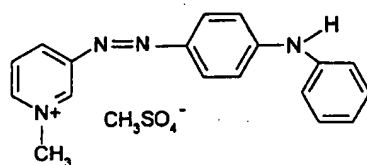
【化87】

43

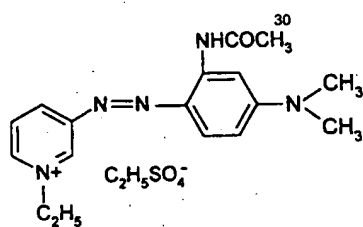
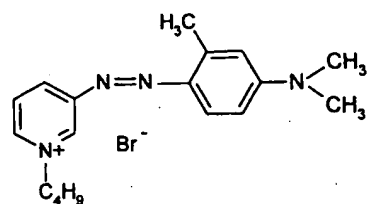
44

(IV)₃₈(IV)₃₉

【化88】

(IV)₄₀(IV)₄₁

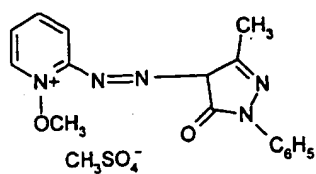
【化89】

(IV)₄₂(IV)₄₃

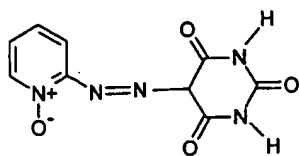
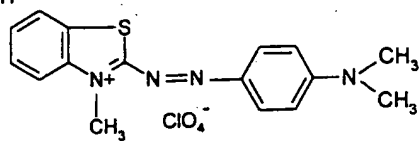
【化90】

45

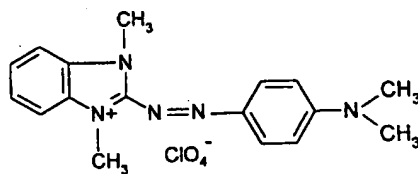
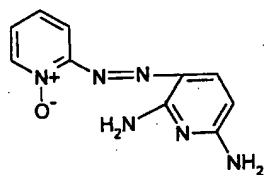
46

(IV)₄₄

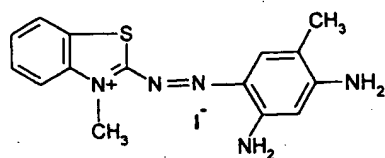
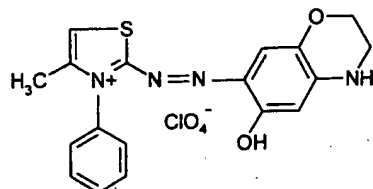
【化91】

(IV)₄₅ 10(IV)₄₆

【化92】

(IV)₄₇(IV)₄₈

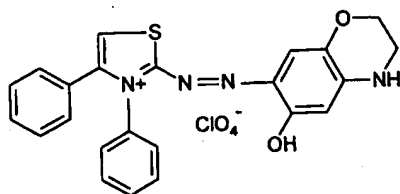
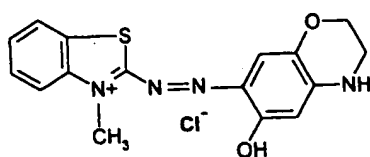
【化93】

(IV)₄₉(IV)₅₀

【化94】

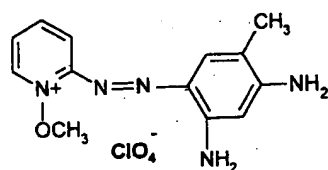
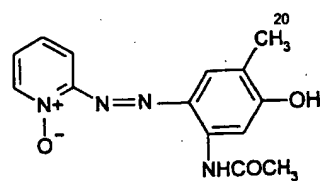
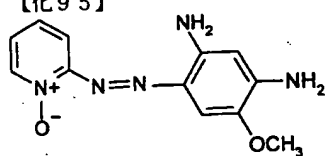
47

48

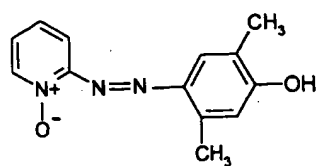
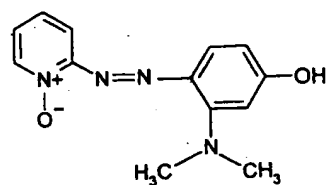
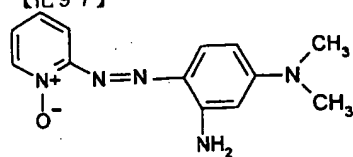


【化95】

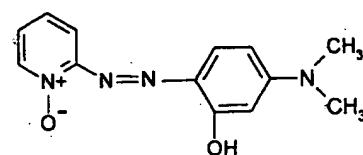
【化96】



【化97】

(IV)₅₆

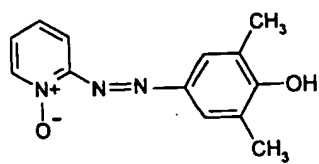
40

(IV)₅₉

【化98】

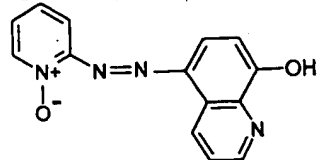
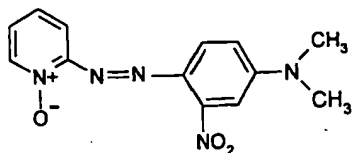
【化99】

49

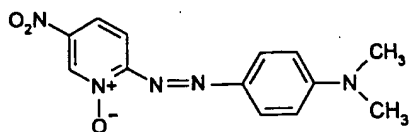
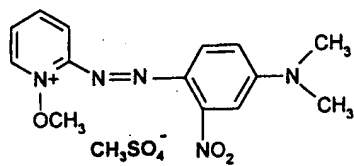
(IV)₆₀

50

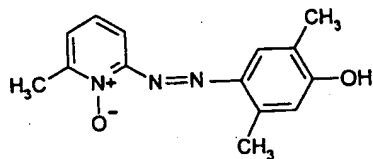
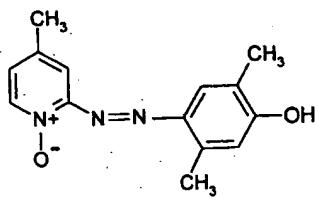
【化100】

(IV)₆₂(IV)₆₁

【化101】

(IV)₆₃(IV)₆₄

【化102】

(IV)₆₅(IV)₆₆

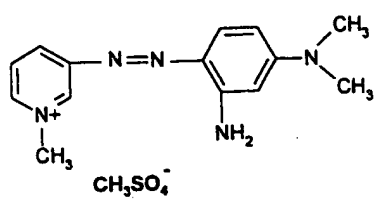
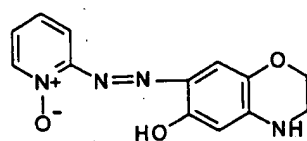
【化103】

40

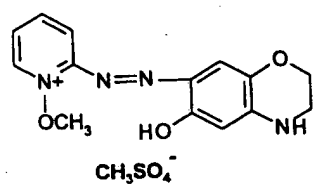
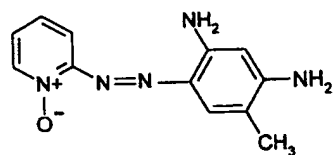
50

51

52

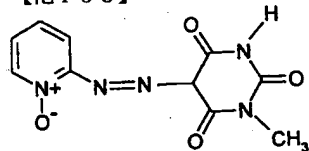
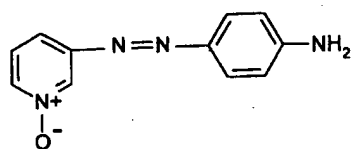
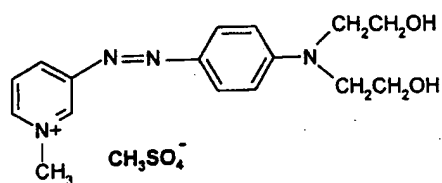
(IV)₆₇(IV)₆₈

【化104】

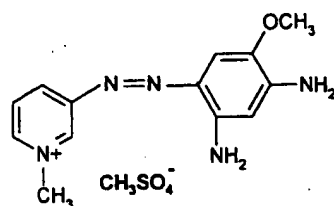
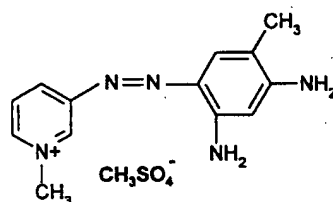
(IV)₆₉(IV)₇₀

【化105】

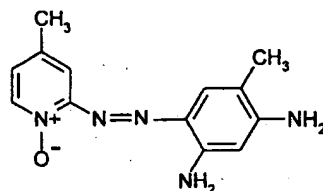
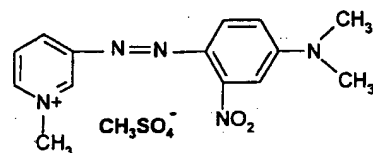
【化106】

(IV)₇₁ 30(IV)₇₂(IV)₇₃

【化107】

(IV)₇₄(IV)₇₅

【化108】

(IV)₇₆(IV)₇₇

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 式(I)、(II)、(III)、(I'')又は(IV)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.001~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 式(I)、(II)、(III)、(I'')又は(IV)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.005~5重量%であることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性増粘ポリマー(i i)が、少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 前記ポリマーが、アルキル又はアラルキル又はアルキルアリアル基又はそれらの混合物で変性されたヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 アルキル、アラルキルアルキル又はアルキルアリアル基において、アルキル基がC₈-C₂₂

鎖であることを特徴とする請求項12に記載の組成物。

30 【請求項14】 ヒドロキシエチルセルロースが少なくとも1つのC₁₆アルキル基を含有する基で変性されたものであることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 前記ポリマーが、少なくとも1つのポリアルキレングリコールアルキルフェニルエーテル基を含有する基で変性されたヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項16】 ヒドロキシエチルセルロースが、少なくとも1つのポリエチレングリコール(15)ノニルフェニルエーテルを含有する基で変性されたものであることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性増粘ポリマー(i i)が、少なくとも1つのC₈-C₃₀アルキル又はアルケニル基を含有するポリウレタンエーテルであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

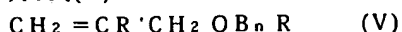
【請求項18】 アニオン性の両親媒性増粘ポリマー(i i)において、親水性単位が不飽和のエチレン性アニオンモノマーからなり、脂肪鎖を有する単位が脂肪鎖を

有するアリルエーテルであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 不飽和のエチレン性アニオンモノマーが、ビニルカルボン酸であることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 不飽和のエチレン性アニオンモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 脂肪鎖を有するアリルエーテル単位が次の式(V)：



【上式(V)中、R'はH又はCH₃を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nは0又は1～100の範囲の整数であり、Rは8～30の炭素原子を有するアルキル及びシクロアルキル基から選択される炭化水素ベース基を示す】のモノマーに相当するものであることを特徴とする請求項18ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 式(V)において、炭化水素ベース基がアルキルであり、10～24の炭素原子を有するものであることを特徴とする請求項21に記載の組成物。

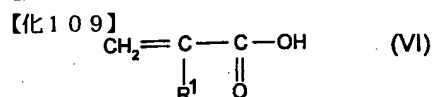
【請求項23】 式(V)において、R'が水素を示し、nが10であり、Rがステアシル基を示すことを特徴とする請求項21又は22に記載の組成物。

【請求項24】 アニオン性の両親媒性ポリマーが、20～60重量%のアクリル酸及び／又はメタクリル酸、5～60重量%の低級(メタ)アクリル酸アルキル、2～50重量%の式(V)の脂肪鎖を有するアリルエーテル及び0～1重量%の架橋剤から乳化重合により形成されるものであることを特徴とする請求項18ないし23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】 前記ポリマーが、40重量%のメタクリル酸、50重量%のアクリル酸エチル及び10重量%のポリエチレングリコール(10EO)ステアシルエーテル(ステアレス-10)を含有する架橋ポリマーであることを特徴とする請求項24に記載の組成物。

【請求項26】 アニオン性の両親媒性増粘ポリマー(i i)において、親水性単位が不飽和のオレフィン性カルボン酸からなり、脂肪鎖を有する単位が不飽和カルボン酸の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項27】 親水性単位が次の式(VI)：

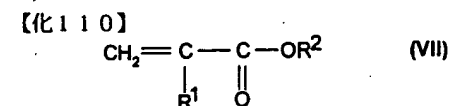


【上式(VI)中、R¹はH又はCH₃又はC₂H₅を示す】のモノマーに相当するものであることを特徴とする請求項26に記載の組成物。

【請求項28】 前記モノマーが、アクリル酸、メタク

リル酸又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項27に記載の組成物。

【請求項29】 脂肪鎖を有する単位が、次の式(VII)：



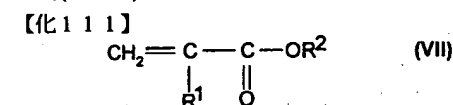
【上式(VII)中、R¹がH又はCH₃又はC₂H₅を示し、R²がC₁₀-C₃₀アルキル基を示す】のモノマーに相当するエステルであることを特徴とする請求項26に記載の組成物。

【請求項30】 式(VII)において、R¹がH又はCH₃を示すことを特徴とする請求項29に記載の組成物。

【請求項31】 式(VII)において、R²がC₁₂-C₂₂アルキル基を示すことを特徴とする請求項29又は30に記載の組成物。

【請求項32】 アニオン性の両親媒性ポリマーが架橋していることを特徴とする請求項26ないし31のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項33】 アニオン性の両親媒性ポリマーが、次の式(VIII)：



【上式(VIII)中、R¹がH又はCH₃を示し、R²が12～22の炭素原子を有するアルキル基を示す】のエステル、アクリル酸及び架橋剤を本質的に含むモノマー混合物から生成されたポリマーであることを特徴とする請求項26ないし32のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項34】 アニオン性の両親媒性ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸ラウリルのポリマーであることを特徴とする請求項26ないし33のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項35】 増粘ポリマー(i i)が、組成物の全重量に対して0.01～10重量%であることを特徴とする請求項1ないし34のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項36】 増粘ポリマー(i i)が、組成物の全重量に対して0.1～5重量%であることを特徴とする請求項35に記載の組成物。

【請求項37】 染色に適した媒体(又は支持体)が、水、又は、水と少なくとも1種の有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項1ないし36のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項38】 pHが2～11、好ましくは5～10であることを特徴とする請求項1ないし37のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項39】 酸化染色のためのものであり、パラ-

フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベースから選択される一又は複数の酸化ベースを含有していることを特徴とする請求項1ないし38のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項40】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0.0005～12重量%であることを特徴とする請求項39に記載の組成物。

【請求項41】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0.005～6重量%であることを特徴とする請求項40に記載の組成物。

【請求項42】 メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラー類から選択される一又は複数のカップラーを含有していることを特徴とする請求項39ないし41のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項43】 カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0.0001～10重量%であることを特徴とする請求項42に記載の組成物。

【請求項44】 カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0.005～5重量%であることを特徴とする請求項43に記載の組成物。

【請求項45】 艶出し直接染色又は酸化染色のためのものであり、少なくとも1つの酸化剤を含有していることを特徴とする請求項1ないし44のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項46】 請求項1ないし45のいずれか1項に記載の染色用組成物の少なくとも1つを所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項47】 請求項1ないし45のいずれか1項に記載の染色用組成物の少なくとも1つを、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、最終のすすぎを行わないことを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項48】 請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化ベースを染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)とを別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、該混合物をケラチン繊維に適用する方法において、請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる増粘ポリマー(i i)が組成物(A1)又は組成物(B1)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項49】 請求項1ないし45のいずれか1項に

記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)とを別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、該混合物をケラチン繊維に適用する方法において、請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる増粘ポリマー(i i)が組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項50】 第1の区画部が請求項48又は49に記載された組成物(A1)又は組成物(A2)を含有し、第2の区画部が請求項48又は49に記載された組成物(B1)又は組成物(B2)を含有することを特徴とする多区画染色具又はキット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、染色に適した媒体中に、所定の式で示される少なくとも1つのカチオン性直接染料と、少なくとも1つの特定の増粘ポリマー(thickening polymer)を含有せしめてなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維のための染色用組成物に関する。また本発明は、前記組成物を使用した染色方法及び染色具に関する。

【0002】

【従来の技術】 ヘアケアの分野においては、染色方法を2種類に区別することができる。第1は半永久的又は一時的な染色、すなわち直接染色であり、これは、数回のシャンプーに対して耐性がある多少明白な色調変化を毛髪の天然の色調に付与することが可能な染料を使用する。これらの染料は直接染料として知られているものであり、酸化剤と共に、又は酸化剤を用いないで使用することができる。酸化剤が存在する場合は、艶出し(lightening)染色を行うことが目的である。艶出し染色は、使用時に調製された直接染料と酸化剤の混合物を毛髪に塗布することにより行われ、特に、毛髪のメラニン进行を明るくすることにより、有利な効果、例えばグレイの毛髪の場合は単一の色調を得ることができ、また天然の有色の毛髪の場合は本来の色調を引き出すことができる。

【0003】 第2は永久的染色すなわち酸化染色である。これは、酸化染料の先駆物質とカップラーを含有する、いわゆる「酸化」染料を用いて行うものである。一般に「酸化ベース」と呼ばれる酸化染料先駆物質は、最初は無色か弱く着色した化合物であり、使用時に添加される酸化剤の存在下で毛髪に対する染色力が発現し、着色化合物及び染料が形成される。これらの着色化合物及び染料の形成は、酸化染色において使用される染色用組成物中に一般に存在する、通常「カップラー」として知られている調色化合物と「酸化ベース」の酸化縮合又は「酸化ベース」それ自体の酸化縮合のいずれかに起因す

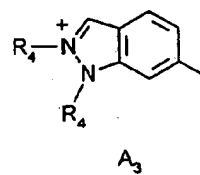
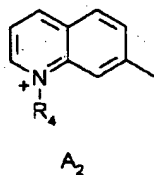
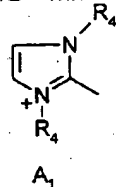
るものである。前記酸化染料により得られる色調を変化させるため、又は色調を光沢に富むものとするため、酸化染料に直接染料を加えることが行われている。

【0004】ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維の染色の分野において利用できるカチオン性直接染料の中でも、その構造が以下に示されている化合物は既に公知のものである；しかし、これらの染料では、強度、繊維に沿って分布する色調の均一性（この場合、着色があまりに選択的であると言われる）と、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因（光、悪天候、シャンプー）に対する耐性で表される残存力の点で、満足のいく特徴を有する着色には至らなかった。

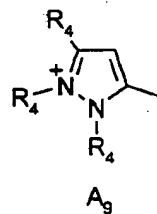
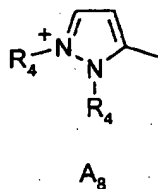
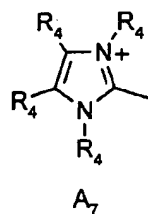
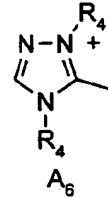
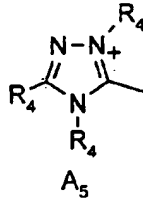
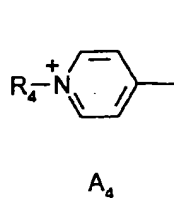
【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】この問題に関し鋭意研究を行った結果、本出願人は、それぞれ以下の式で定義され、従来から公知の少なくとも1種のカチオン性直接染料と、少なくとも1種の特定の増粘ポリマーとを組合せることにより、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因に対して良好な耐性を示し、ほとんど選択性がなく、より強い着色を施すことのできる、ケラチン繊維染色用の新規な組成物を得ることが可能であることを見出した。この発見が本発明の基礎をなすものである。

【0006】よって、本発明の第一の主題は、染色に適した媒体中に、(i)以下に定義する式(I)ないし(IV)に相当する構造に相当する少なくとも1種のカチオン性直接染料を含有してなる組成物において、(i i)少なくとも1種の特定の増粘ポリマーをさらに含有することを



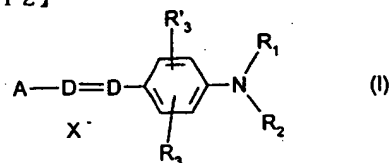
【化114】



特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色用組成物にある。

【0007】(i)本発明で使用可能なカチオン性直接染料は、以下の式(I)、(II)、(III)、(III')及び(IV)に相当するもので、a)次の式(I)：

【化112】



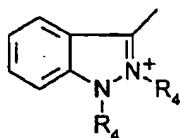
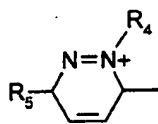
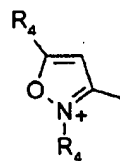
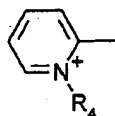
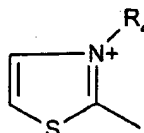
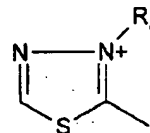
(上式(I)中、Dは、窒素原子又は-CH基を表し、R₁及びR₂は、同一でも異なってもよく、水素原子；一又は複数のC₁-C₄アルキル基で置換されていてもよく、窒素又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは-CN、-OH又は-NH₂基で置換され得るC₁-C₄アルキル基；4'-アミノフェニル基を表し、R₃及びR'₃は、同一でも異なってもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、又はシアノ基、又はC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、X⁻は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、Aは、次の式で示される構造A1ないしA19：

【化113】

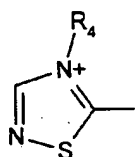
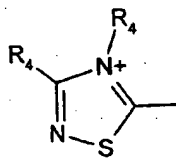
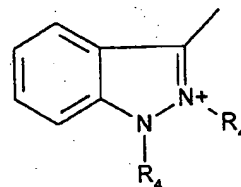
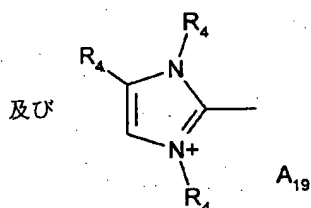
61

62

【化115】

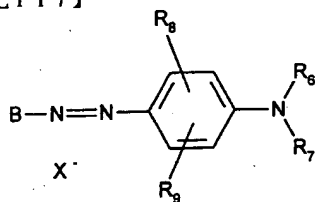
A₁₀A₁₁A₁₂A₁₃A₁₄A₁₅

【化116】

A₁₆A₁₇A₁₈A₁₉

【上式中、R₄ はヒドロキシル基で置換され得る C₁ - C₄ アルキル基を表し、R₅ は C₁ - C₄ アルコキシ基を表す] から選択される基を表し、D が -CH を表し、A が A₄ 又は A₁₃ を表し、R₃ がアルコキシ基以外のものである場合、R₁ 及び R₂ は、同時に水素原子ではない) の化合物; b) 次の式 (I I) :

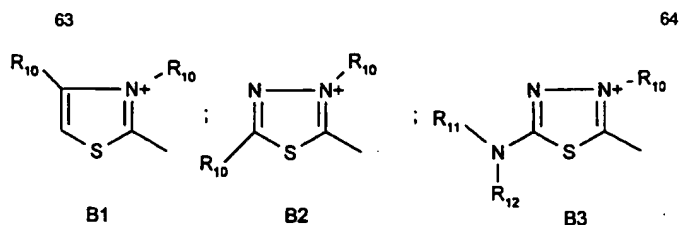
【化117】



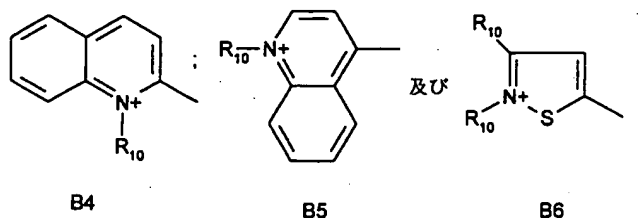
(II)

【上式 (I I) 中、R₆ は、水素原子又は C₁ - C₄ アルキル基を表し、R₇ は、C₁ - C₄ アルキル基で置換されていてもよく、窒素及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、R₆ と共に形成するか、もしくは 4'-アミノフェニル基、アミノ基又は -CN 基で置換され得るアルキル基、又は水素原子を表し、R₈ 及び R₉ は、同一でも異なってもよく、水素原子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル又は C₁ - C₄ アルコキシ基又は -CN 基を表し、X⁻ は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、B は、次の式で示される構造 B₁ ないし B₆ :

【化118】



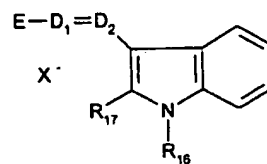
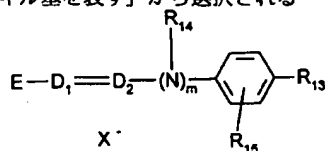
【化119】



〔上式中、 R_{10} はC1 - C4 アルキル基を表し、 R_{11} 及び R_{12} は、同一でも異なってもよく、水素原子又はC1 - C4 アルキル基を表す〕から選択される

基を表す) の化合物; c) 次の式(III)及び(III'):

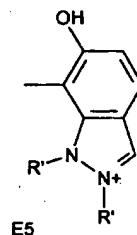
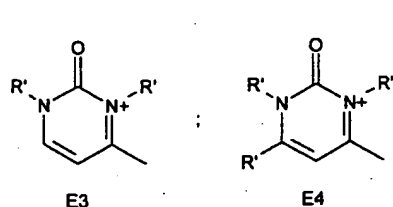
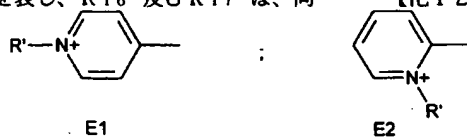
【化120】



〔上式(III)及び(III')中、 R_{13} は、水素原子、C1 - C4 アルコキシ基、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ基を表し、 R_{14} は、一又は複数のC1 - C4 アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくははC1 - C4 アルキル基、又は水素原子を表し、 R_{15} は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、 R_{16} 及び R_{17} は、同

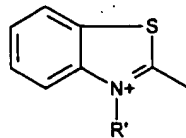
一でも異なってもよく、水素原子又はC1 - C4 アルキル基を表し、 D_1 及び D_2 は同一でも異なってもよく、窒素原子又は -CH 基を表し、 $m=0$ 又は 1 であり、 R_{13} が非置換アミノ基である場合、 D_1 及び D_2 は、同時に -CH 基を表し、また $m=0$ であると理解され、 X^- は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、E は、次の式で示される構造E1ないしE8:

【化121】

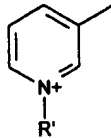


【化122】

65



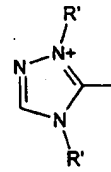
E6



E7

及び

66

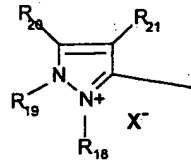
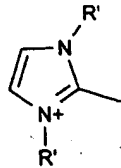


E8

〔上式中、R'はC₁-C₄アルキル基を表す〕から選択される基を表し、m=0で、D₁が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示される構造E9:

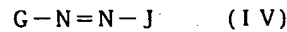
【化123】

E9

G₁

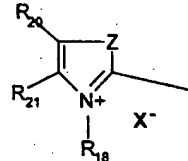
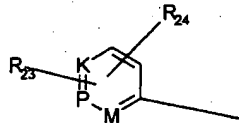
〔上式中、R'はC₁-C₄アルキル基を表す〕の基を表すこともできる〕の化合物:

10 d)次の式(IV):



〔上式(IV)中、符合Gは次の構造G₁ないしG₃:

【化124】

G₂G₃

〔上記構造G₁ないしG₃中、R₁₈は、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子又はC₁-C₄アルキル基で置換され得るフェニル基又はC₁-C₄アルキル基を示し; R₁₉は、C₁-C₄アルキル基又はフェニル基を示し; R₂₀とR₂₁は、同一でも異なってもよく、C₁-C₄アルキル基、フェニル基を表すか、又は構造G₁の場合には、共同して一又は複数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしくはNO₂基で置換されたベンゼン環を形成し、構造G₂の場合は、共同して一又は複数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしくはNO₂基で置換されていてもよいベンゼン環を形成し; R₂₀はまた水素原子を示し得るものであり; Zは、酸素もしくは硫黄原子又は-NR₁₉基を示し; Mは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を表し; Kは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を表し; Pは、-CH、-CR(RはC₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂(X⁻)_r基を

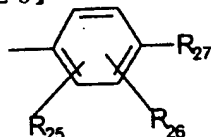
表し; rは0又は1であり; R₂₂はO⁻原子、C₁-C₄アルコキシ基又はC₁-C₄アルキル基を表し; R₂₃とR₂₄は、同一でも異なってもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄アルキルもしくはC₁-C₄アルコキシ基又は-NO₂基を表し; X⁻は、好ましくは塩化物、ヨウ化物、メチルスルファート、エチルスルファート、アセタート及びペルクロラートから選択されるアニオンを表し; R₂₂がO⁻を示す場合、rは0であり; K又はP又はMがC₁-C₄の-N-アルキルX⁻を示す場合、R₂₃又はR₂₄は水素原子以外であり; Kが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、M=P=-CH、-CRであり; Mが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、K=P=-CH、-CRであり; Pが-NR₂₂(X⁻)_rである場合、K=M=-CH又は-CRを示し; Zが硫黄原子を示し、R₂₁がC₁-C₄アルキルを示す場合、R₂₀は水素原子以外であり; Zが-NR₂₂を示し、R₁₉がC₁-C₄アルキルを示す場合、構造G₂のR₁₈、R₂₀又

67

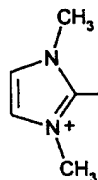
はR₂₁ 基の少なくとも1つはC₁-C₄ アルキル基以外である] から選択される基を表し; 符合Jは:

— (a) 次の構造J₁ :

【化125】

J₁

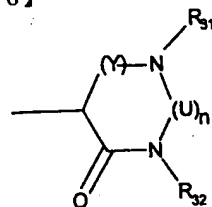
【構造】₁において、R₂₅ は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄ アルキルもしくはC₁-C₄ アルコキシ基、-OH基、-NO₂、-NHR₂₈、-NR₂₉ R₃₀、-NHCO(C₁-C₄)アルキルを表すか、又はR₂₆ と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員環を形成し; R₂₆ は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄ アルキルもしくはC₁-C₄ アルコキシ基を表すか、又はR₂₇ 又はR₂₈ と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員環を形成し; R₂₇ は水素原子、-OH基、-NHR₂₈ 基又は-NR₂₉ R₃₀ 基を表し; R₂₈ は、水素原子、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ モノヒドロキシアルキル基、C₂-C₄ ポリヒドロキシアルキル基又はフェニル基を表し; R₂₉ とR₃₀ は、同一でも異なってもよく、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ モノヒドロキシアルキル基又はC₂-C₄ ポリヒドロキシアルキル基を表す] の基: — (b) 一又は複数のC₁-C₄ アルキル、アミノ又はフェニル基で置換可能で、他のヘテロ原子及び/又はカルボニル基を含有し得る、5-又は6員の窒素性複素環基、特に次の構造J₂ :



【化129】

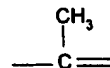
68

【化126】

J₂

【構造】₂において、R₃₁ とR₃₂ は、同一でも異なってもよく、水素原子、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基を表し; Yは-CO-基又は次の式:

【化127】

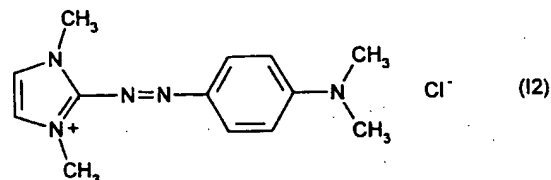
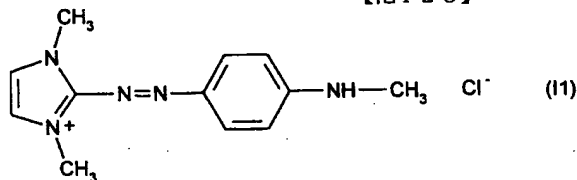


の基を示し、n=0又は1であり、nが1である場合、Uは-CO-基を示す] の基を表す] の化合物、から選択される化合物である。上述した構造(I)ないし(IV)において、C₁-C₄ アルキル又はアルコキシ基は、好ましくはメチル、エチル、ブチル、メトキシ又はエトキシを示す。

【0008】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I)、(II)、(III)及び(III')のカチオン性直接染料は既知の化合物であり、例えば、特許出願第WO95/01772号、同第WO95/15144号及び欧州特許公開第0714954号に記載されている。本発明の染色用組成物において使用可能な式(IV)のものは既知の化合物であり、例えば仏国特許出願第2189006号、同第2285851号及び同第2140205号及びその追加特許証に記載されている。

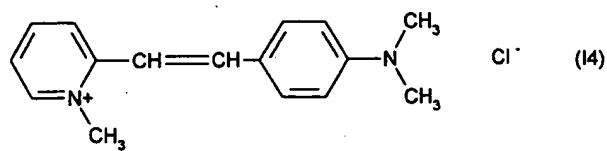
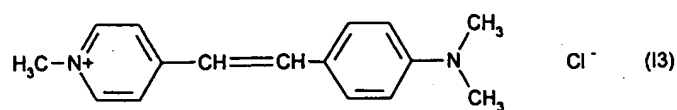
【0009】本発明の染色用組成物において使用可能な式(I)のカチオン性直接染料としては、特に、次に示す構造(I1)ないし(I54):

【化128】



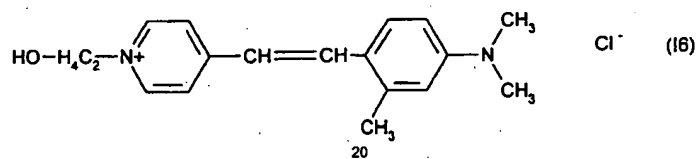
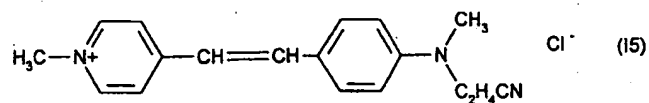
69

70

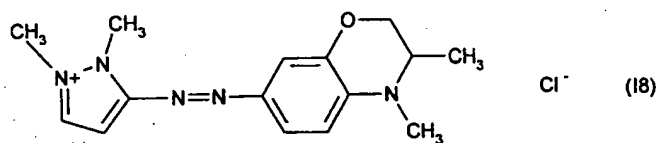
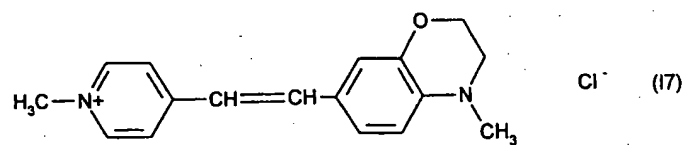


10

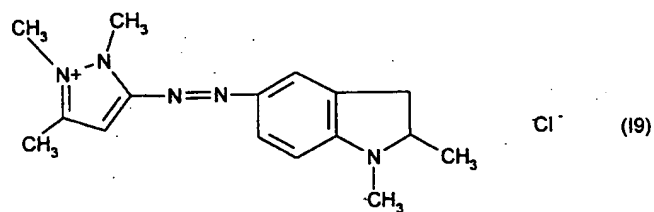
【化130】



【化131】



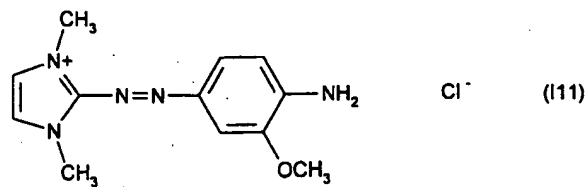
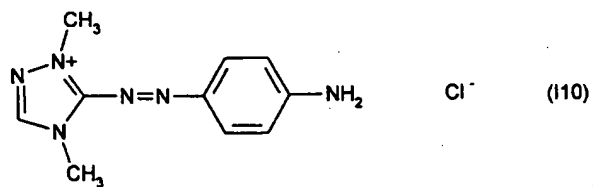
【化132】



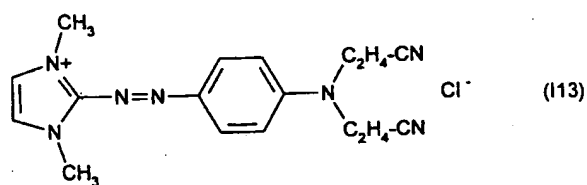
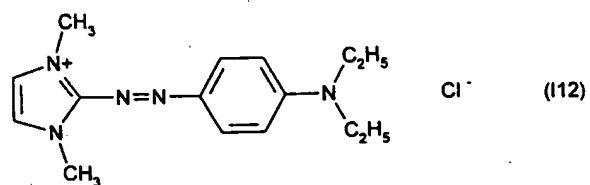
【化133】

71

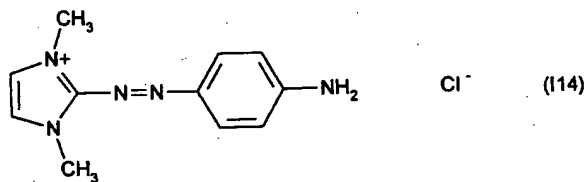
72



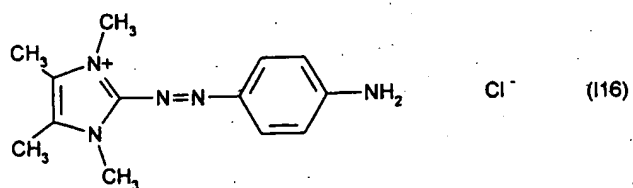
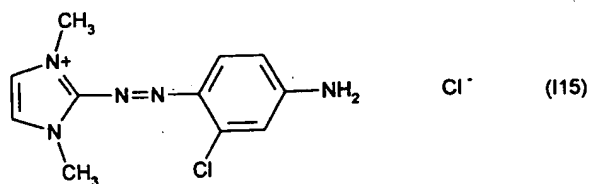
【化134】



【化135】



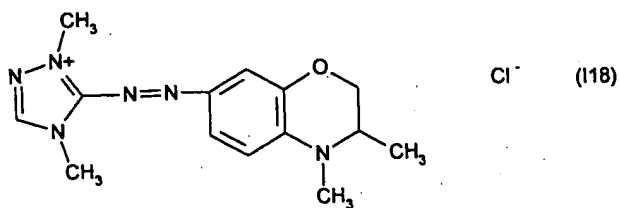
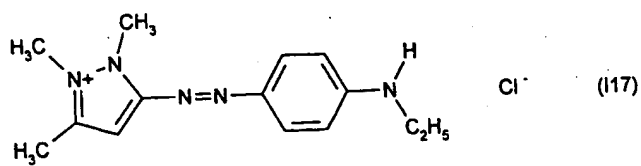
【化136】



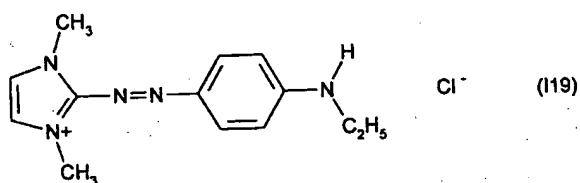
【化137】

73

74

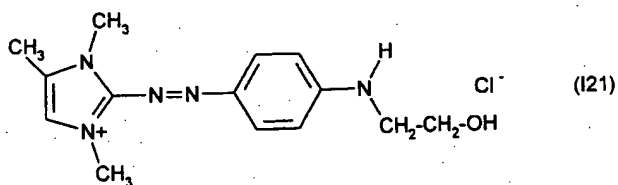
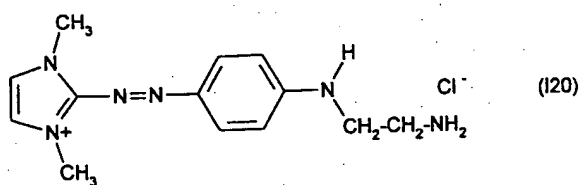


【化138】

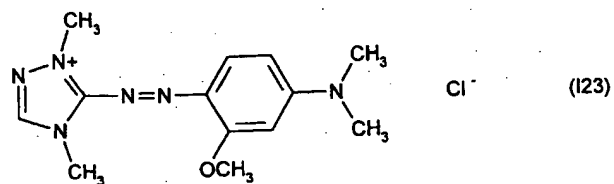
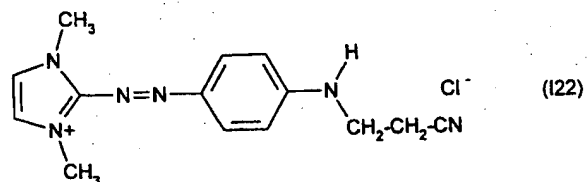


20

【化139】



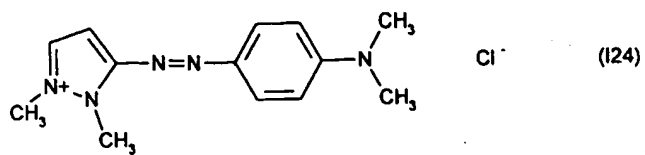
【化140】



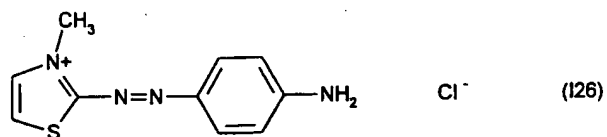
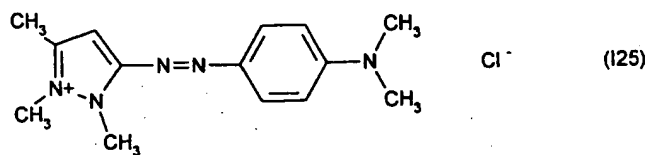
【化141】

75

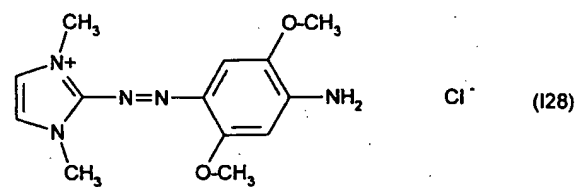
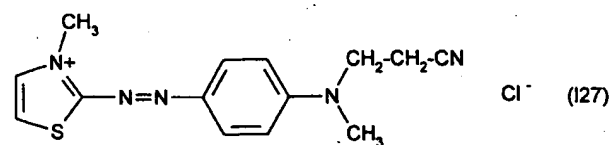
76



【化142】

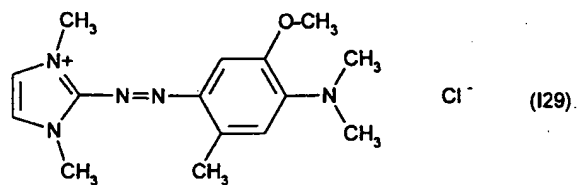


【化143】

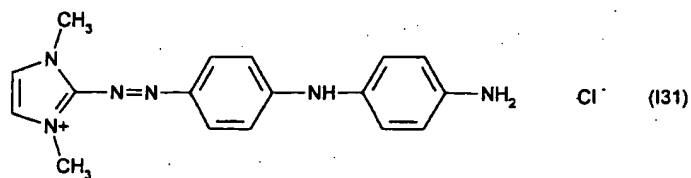
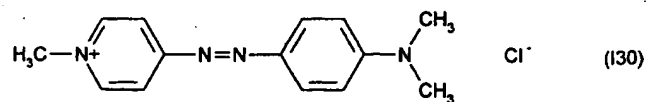


30

【化144】



【化145】

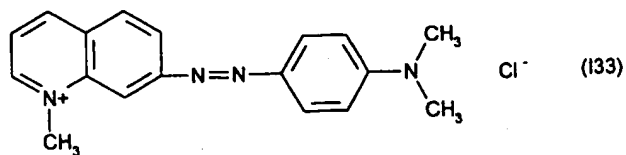
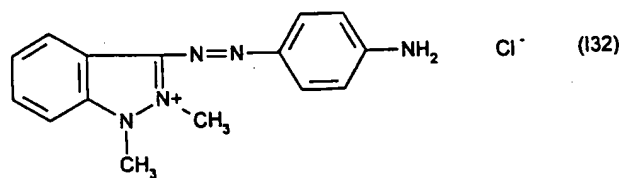


【化146】

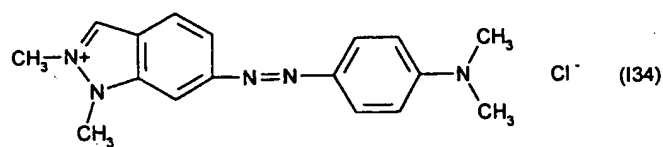
50

77

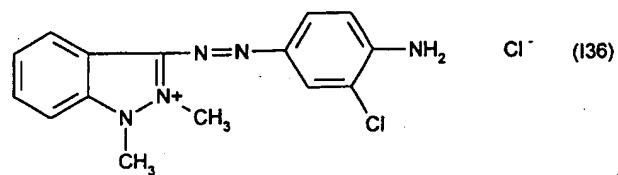
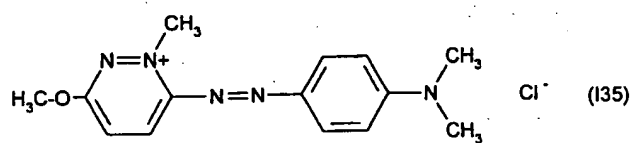
78



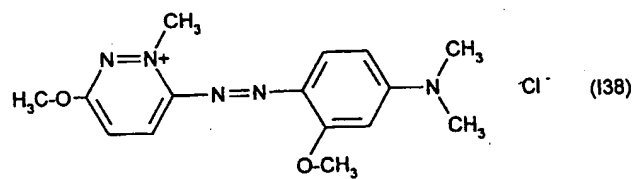
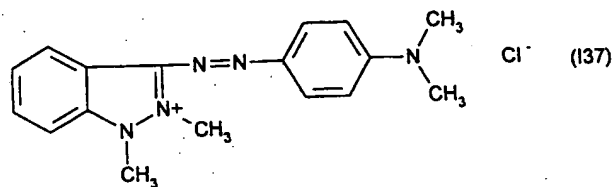
【化147】



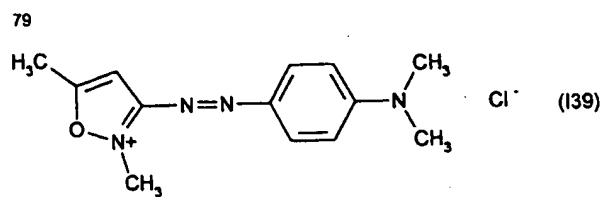
【化148】



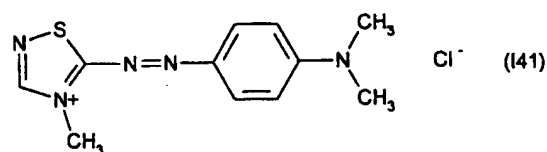
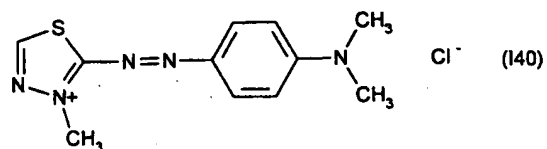
【化149】



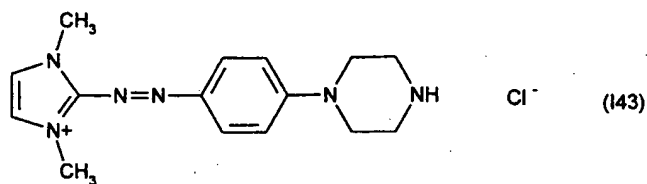
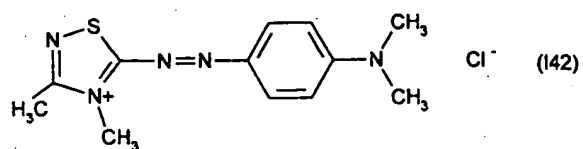
【化150】



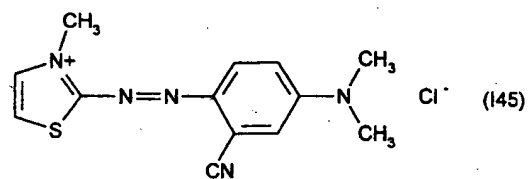
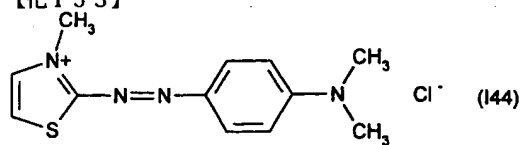
【化151】



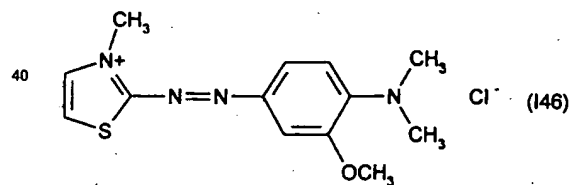
【化152】



【化153】



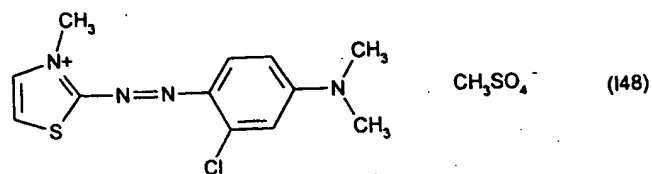
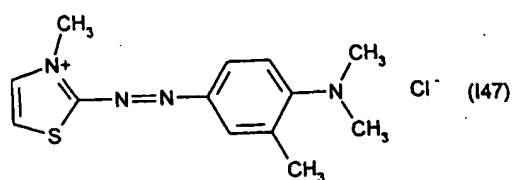
【化154】



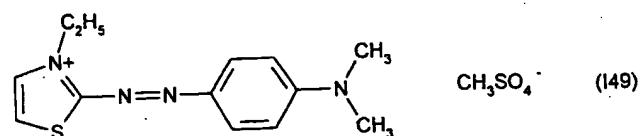
【化155】

81

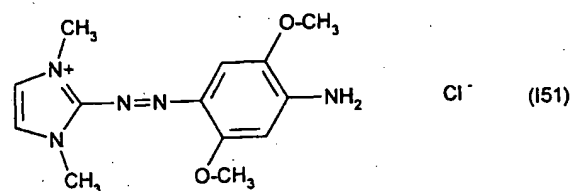
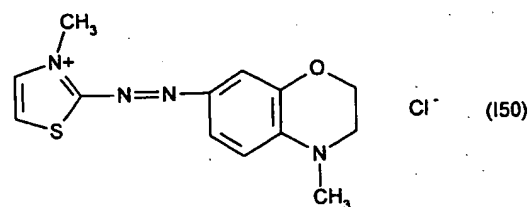
82



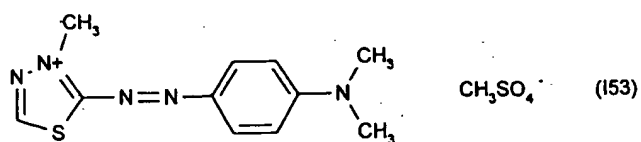
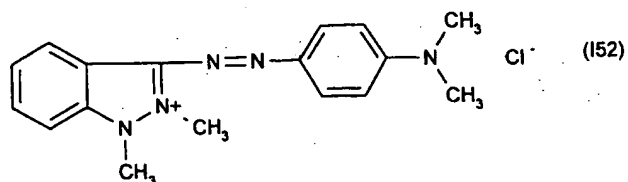
【化156】



【化157】



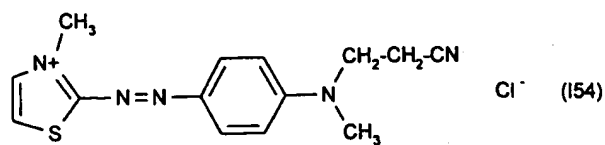
【化158】



【化159】

83

84

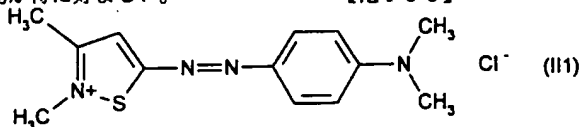


に相当する化合物を挙げることができる。

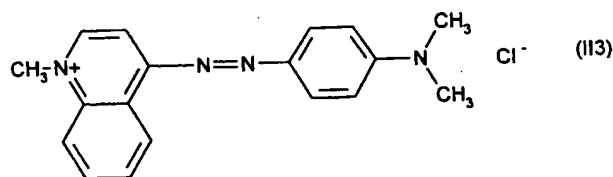
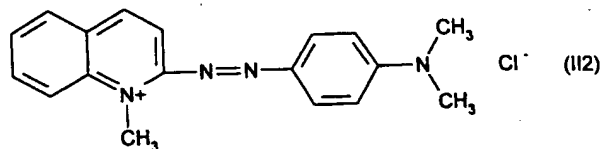
【0010】 上述した構造(I1)ないし(I54)で示される化合物の中でも、構造(I1)、(I2)、(I14)及び(I31)に相当する化合物が特に好ましい。

【0011】 本発明の染色用組成物において使用可能な式(I1)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(I11)ないし(I19)：

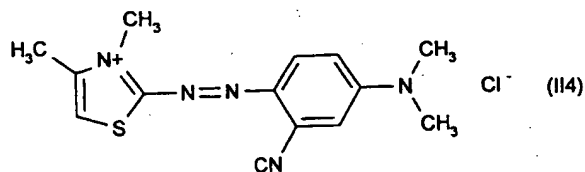
【化160】



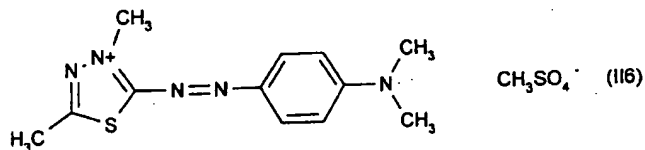
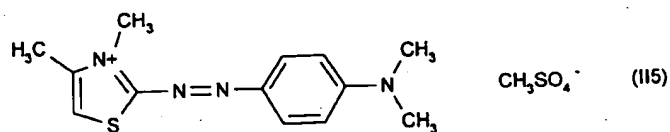
【化161】



【化162】



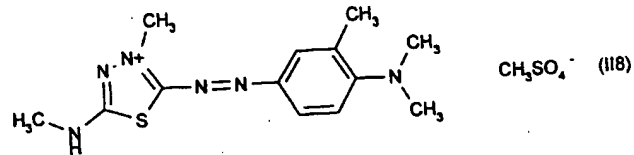
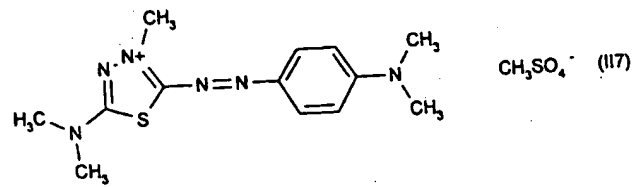
【化163】



【化164】

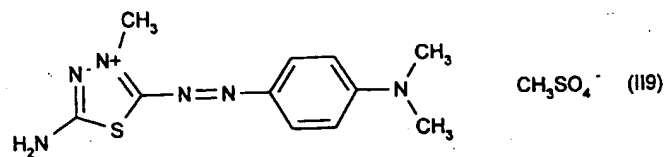
85

86



及び

【化165】

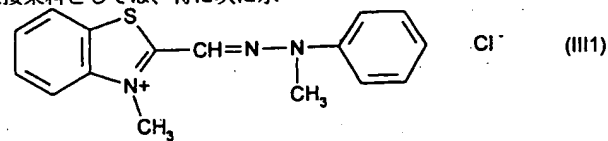


に相当する化合物を挙げることができる。

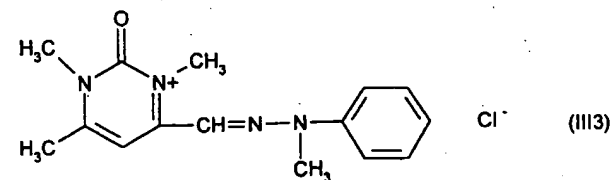
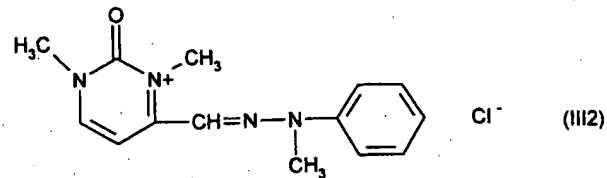
す構造(III1)ないし(III18):

【0012】本発明の染色用組成物において使用可能な式(III1)のカチオン性直接染料としては、特に次に示

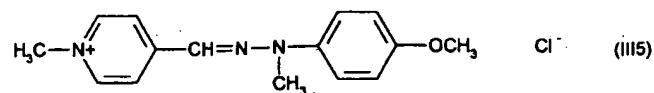
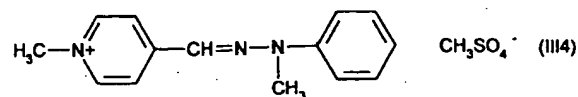
【化166】



【化167】



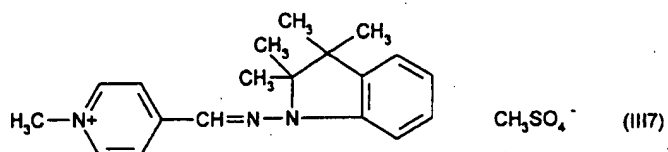
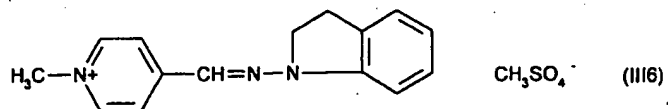
【化168】



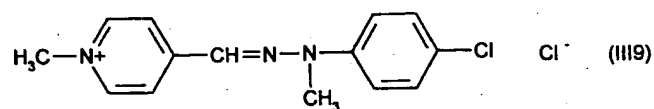
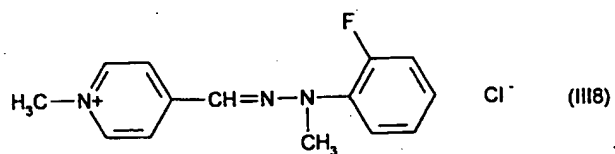
87

88

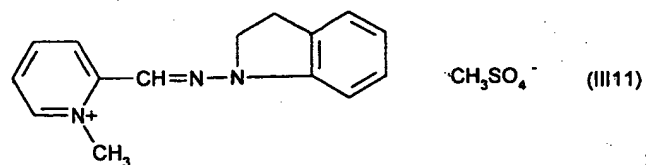
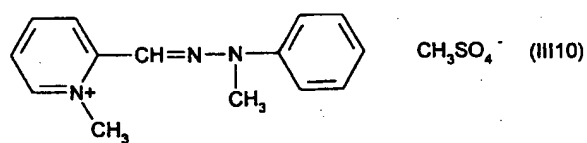
【化169】



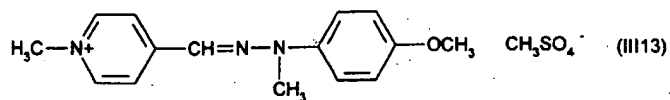
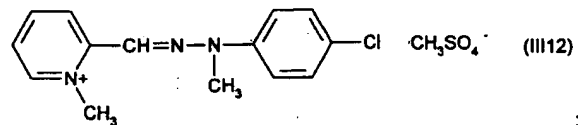
【化170】



【化171】



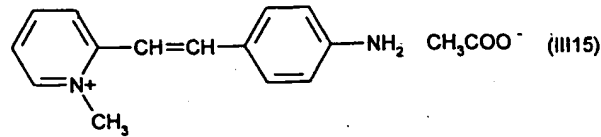
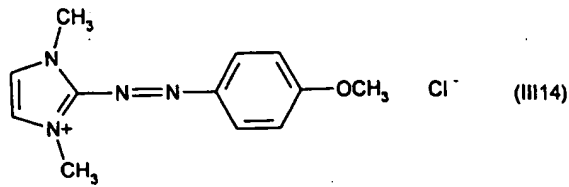
【化172】



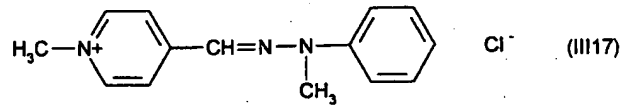
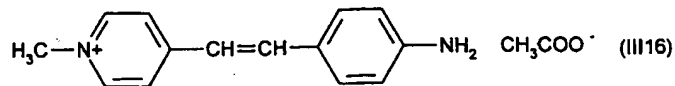
【化173】

89

90

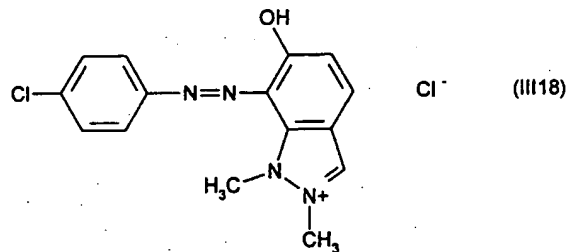


【化174】



;及び

【化175】

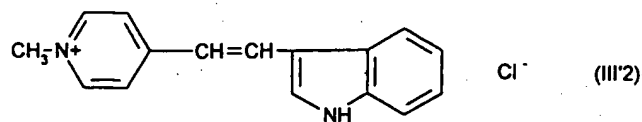
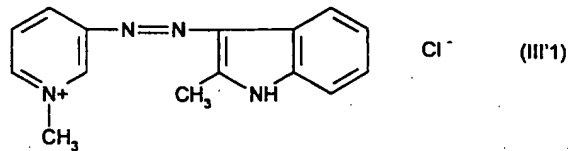


に相当する化合物を挙げることができる。

【0013】 上述した構造(III1)ないし(III18)の特定の化合物の中でも、構造(III4)、(III5)及び(III13)に相当する化合物が、特に好ましい。

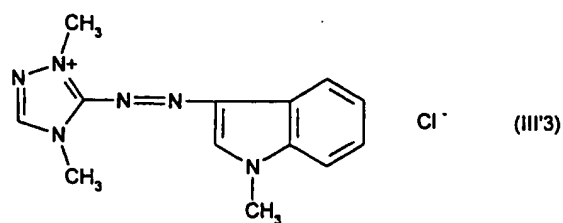
【0014】 本発明の染色用組成物において使用可能な式(III')のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(III'1)ないし(III'3)：

【化176】



;及び

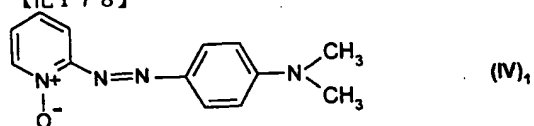
【化177】



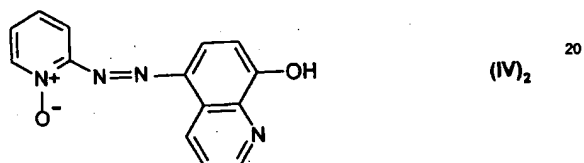
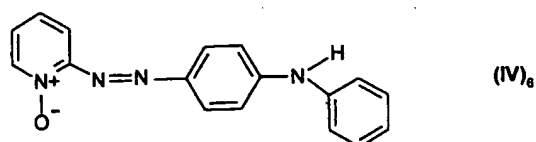
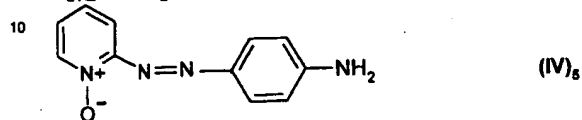
に相当する化合物を挙げることができる。

【0015】本発明の染色用組成物に使用可能な式(I V)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造 (I V)₁ ないし (I V)₇₇ :

【化178】

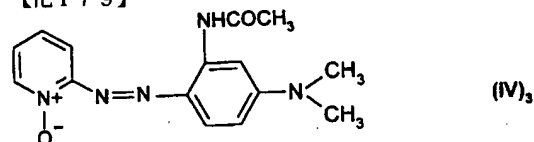


【化180】

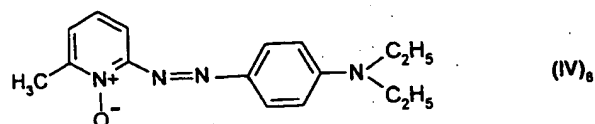
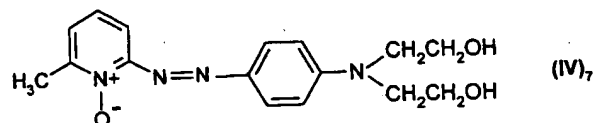
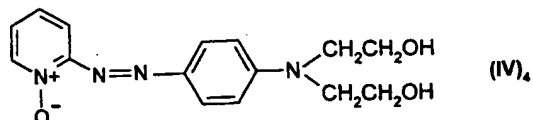


【化181】

【化179】



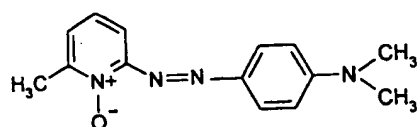
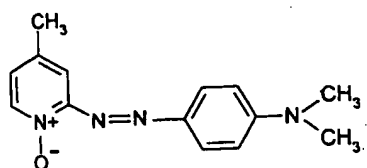
30



【化182】

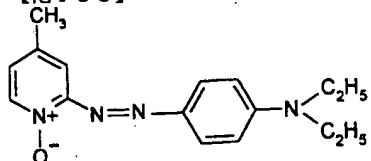
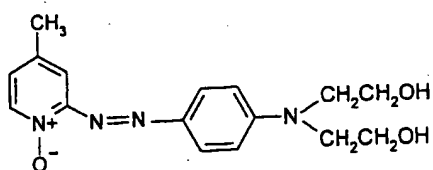
93

94

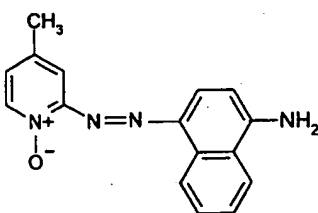
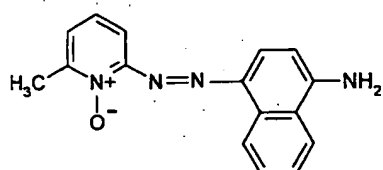
(IV)₉(IV)₁₀

【化183】

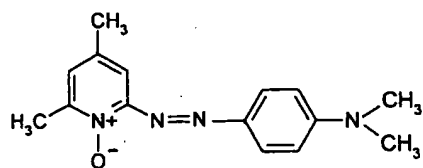
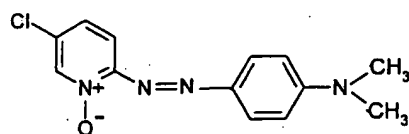
【化184】

(IV)₁₁(IV)₁₂

20

(IV)₁₃(IV)₁₄

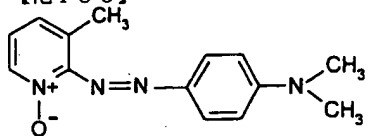
【化185】

(IV)₁₅(IV)₁₆

95

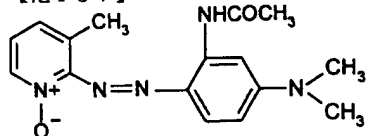
96

【化186】

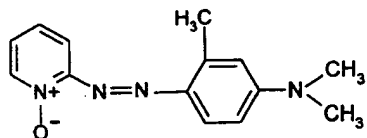
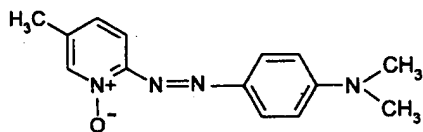
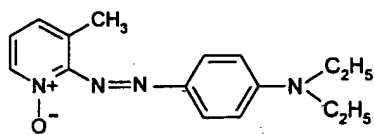
(IV)₁₇

【化188】

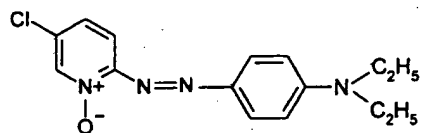
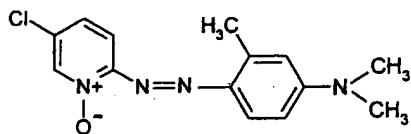
【化187】

(IV)₁₈

10

(IV)₁₉(IV)₂₀(IV)₂₁

【化189】

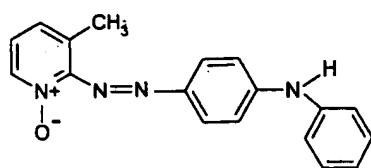
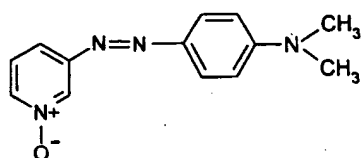
(IV)₂₂(IV)₂₃

【化190】

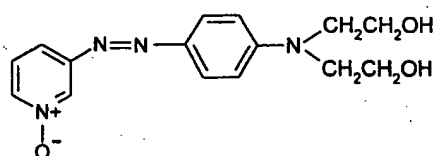
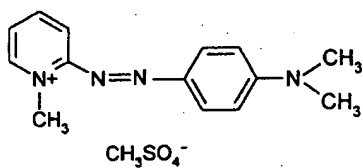
40

97

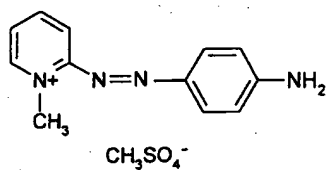
98

(IV)₂₄(IV)₂₅

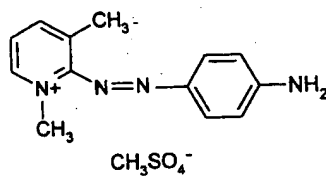
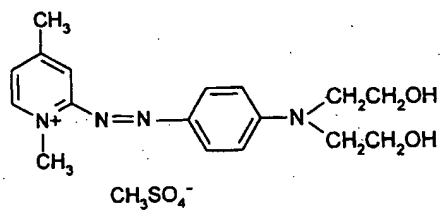
【化191】

(IV)₂₆(IV)₂₇

【化192】

(IV)₂₈

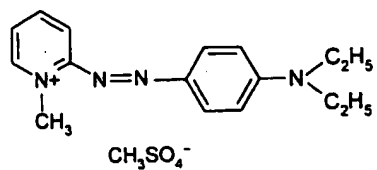
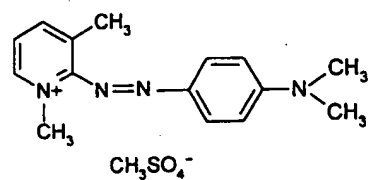
【化193】

(IV)₂₉(IV)₃₀

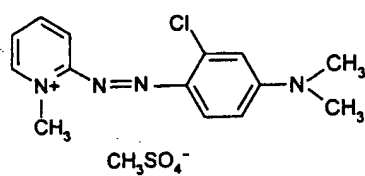
【化194】

99

100

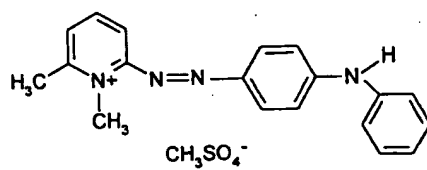
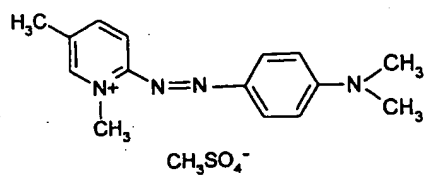
(IV)₃₁(IV)₃₂

【化195】

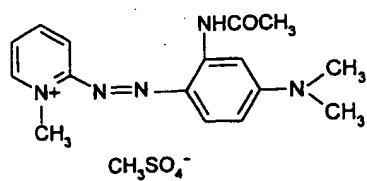
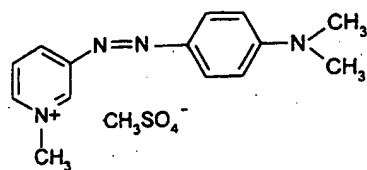
(IV)₃₃

20

【化196】

(IV)₃₄(IV)₃₅

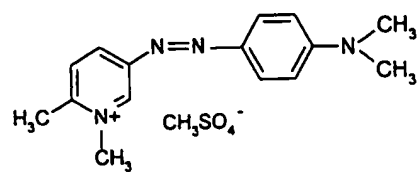
【化197】

(IV)₃₆(IV)₃₇

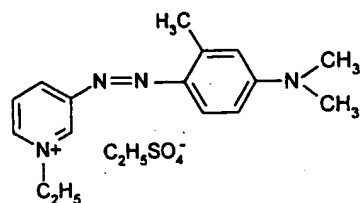
【化198】

50

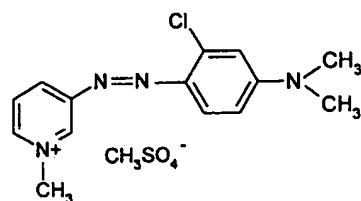
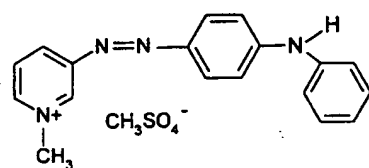
101



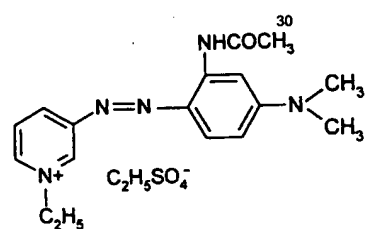
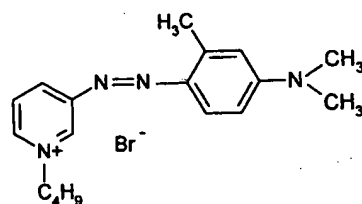
102

(IV)₃₈(IV)₃₉

【化199】

(IV)₄₀(IV)₄₁

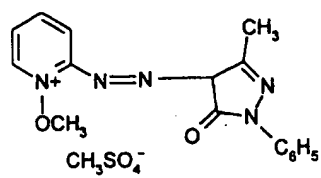
【化200】

(IV)₄₂(IV)₄₃

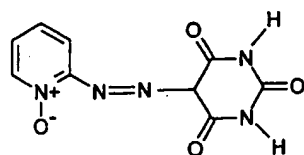
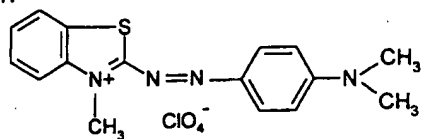
【化201】

103

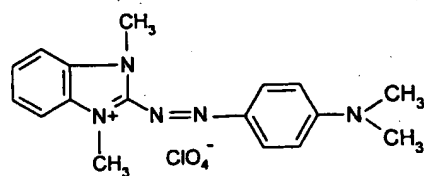
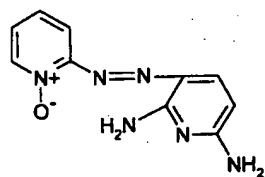
104

(IV)₄₄

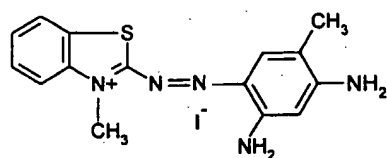
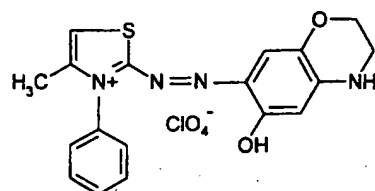
【化202】

(IV)₄₅ 10(IV)₄₆

【化203】

(IV)₄₇(IV)₄₈

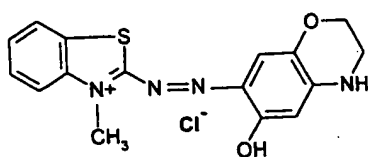
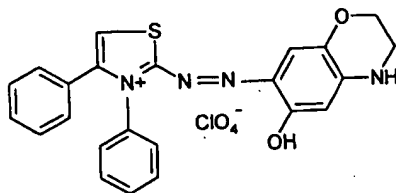
【化204】

(IV)₄₉(IV)₅₀

【化205】

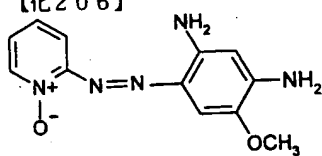
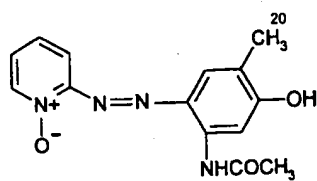
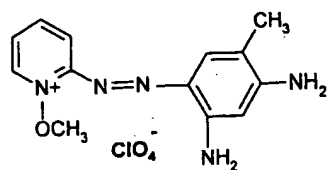
105

106

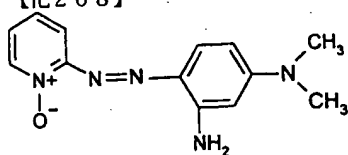
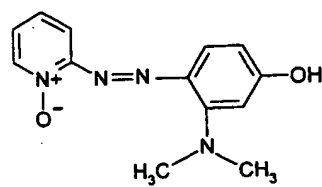
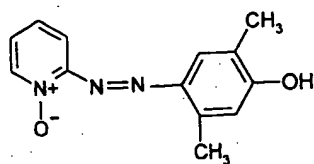
(IV)₅₁(IV)₅₂

【化206】

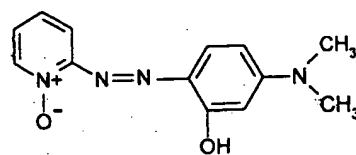
【化207】

(IV)₅₃(IV)₅₄(IV)₅₅

【化208】

(IV)₅₆(IV)₅₈(IV)₅₇

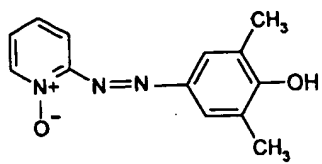
40

(IV)₅₉

【化210】

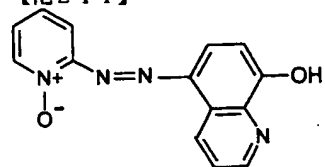
【化209】

107

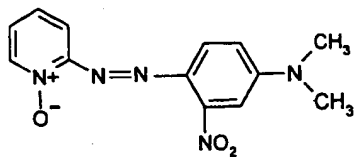
(IV)₆₀

108

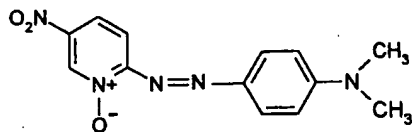
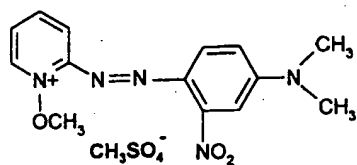
【化211】

(IV)₆₂

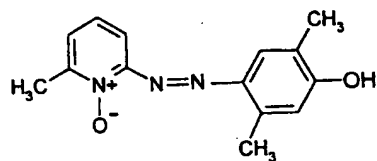
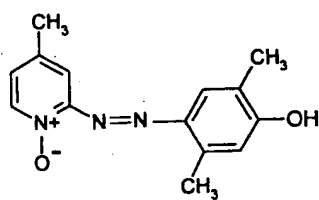
【化212】

(IV)₆₁

10

(IV)₆₃(IV)₆₄

【化213】

(IV)₆₅(IV)₆₆

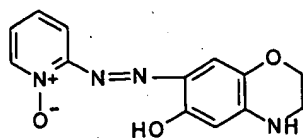
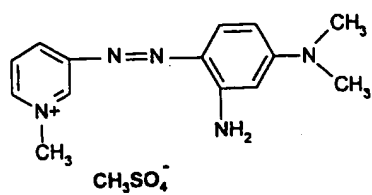
【化214】

40

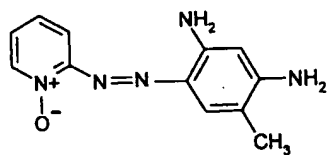
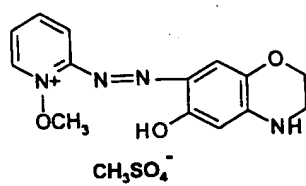
50

109

110

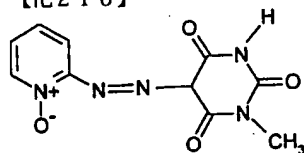


【化215】

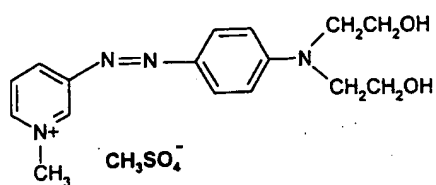
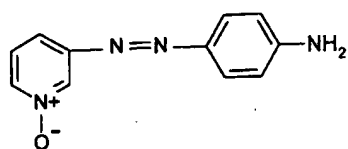


【化216】

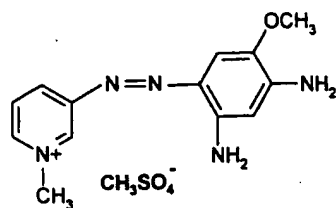
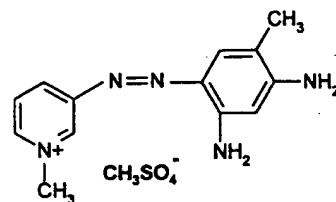
【化217】



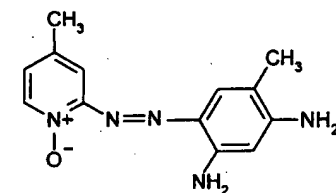
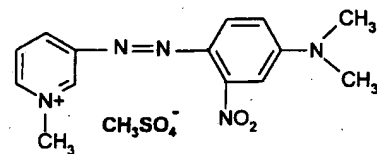
30



【化218】

(IV)₇₄(IV)₇₅

【化219】

(IV)₇₆(IV)₇₇

の化合物を挙げることができる。

【0016】本発明で使用するカチオン性直接染料(類)は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.001~10重量%、さらに好ましくは約0.005~5重量%である。

【0017】(i i)本発明で使用可能な増粘ポリマーは：

(i i)₁—脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー；

(i i)₂—脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するアニオン性の両親媒性ポリマー；

(i i)₃—脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するカチオン性の両親媒性ポリマー；からなる群から選択される。

【0018】本発明で使用する脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー(i i)₁は、好ましくは次のものから選択される。

【0019】(i i)₁(a)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類で、例えば；

— 少なくとも1つの脂肪鎖を有する基、例えばアルキル基が好ましくはC₈—C₂₂であるアルキル、アリアルアルキル又はアルキルアリアル基又はそれらの混合物で変性されたヒドロキシエチルセルロース類、例えばアクアロン社(Aqua Ion)から販売されている製品であるナトロゾール・プラス・グレード(Natrosol Plus Grade) 330CS(C₁₆アルキル)、又はベロール・ノーベル社(BeroI Nobel)から販売されている製品であるベルモコル(Bermocol) EHM100、

— 少なくとも1つのポリアルキレングリコールアルキルフェニルエーテル基を含有する基で変性されたヒドロキシエチルセルロース類、例えばアメルコール社(Amerc hol)から販売されている製品であるアメルコール・ポリマーHM-1500(ポリエチレングリコール(15)ノニルフェニルエーテル)、を挙げることができる。

【0020】(i i)₁(b)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたヒドロキシプロピルグア類、例えば、ランベルティ社(Lamberti)から販売されている製品であるイスアフロー(Esaflor) HM22(C₂₂アルキル鎖)、及びローン・プーラン社(Rhone-Poulenc)から販売されている製品であるミラケア(Miracare) XC95-3(C₁₄アルキル鎖)及びRE205-1(C₂₀アルキル

鎖)。

【0021】(i i)₁(c)少なくとも1つの脂肪鎖、例えばC₈-C₃₀アルキル又はアルケニル基を含有するポリウレタンエーテル類、例えばアクゾ社(Akzo)から販売されている製品であるダブラール(Dapral)T210及びダブラールT212。

【0022】(i i)₁(d)脂肪鎖を有する疎水性モノマーとビニルピロリドンのコポリマー、例えば：

-I. S. P. 社から販売されている製品であるアンタロン(Antaron)V216又はガネックス(Ganex)V216 (ビニルピロリドン/ヘキサデセンのコポリマー)、

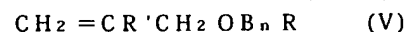
-I. S. P. 社から販売されている製品であるアンタロンV220又はガネックスV220(ビニルピロリドン/エイコセンのコポリマー)、を挙げることができる。

【0023】(i i)₁(e)少なくとも1つの脂肪鎖を有する両親媒性ポリマーと、C₁-C₆アルキルメタクリレート又はアクリレートのコポリマー、例えばゴールドシュミット社(Goldschmidt)からアンティル(Antil)208の名称で販売されているオキシエチレン化メタクリル酸メチル/アクリル酸ステアリルのコポリマー。

【0024】(i i)₁(f)少なくとも1つの脂肪鎖を有する疎水性モノマーと親水性のメタクリレート又はアクリレートのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリレート/ラウリルメタクリレートのコポリマー。

【0025】アニオン性の両親媒性ポリマー(i i)₂は、次のものから選択することができる：

(i i)₂(a)脂肪鎖を有する少なくとも1つのアリルエーテル単位と少なくとも1つの親水性単位を有するもの、好ましくは親水性単位が不飽和のエチレン性アニオンモノマー、特にビニルカルボン酸、さらにアクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物からなり、脂肪鎖を有するアリルエーテル単位が次の式(V)：



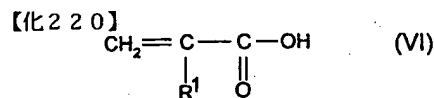
[上式(V)中、R'はH又はCH₃を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nは0又は1~100の範囲内の整数であり、Rは8~30、好ましくは10~24、さらに好ましくは12~18の炭素原子を有するアルキル及びシクロアルキル基から選択される炭化水素ベース基、特にC₁₀-C₂₄アルキル基を示す]のモノマーに相当するもの。本発明において特に好ましい式(V)の単位の一つは、R'がHを示し、nが10であり、Rがステアリル(C₁₈)基を示す単位である。この種のアニオン性の両親媒性ポリマーは欧州特許0216479号に記載されており、乳化重合法に従い調製される。

【0026】(i i)₂(a)で例証された前記アニオン性の両親媒性ポリマーとして、20~60重量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5~60重量%低級(メタ)アクリル酸アルキル、2~50重量%の式(I)の脂

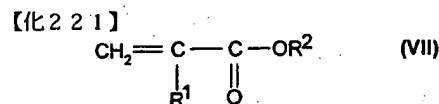
肪鎖を有するアリルエーテル及び0~1重量%のよく知られてる共重合可能な不飽和のポリエチレン性モノマーの架橋剤、例えばフタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート及びメチレンビスアクリルアミドからなるポリマーが、本発明で特に好ましく使用される。後者のポリマーとして最も好ましいものは、メタクリル酸、アクリル酸エチル、ポリエチレングリコール(10EO)ステアリルエーテル[ステアレス(Steareth)-10]の架橋したターポリマー、特にサルケア(Salcare)SC80及びサルケアSC90の名称でアライド・コロイズ社(Allied Colloids)から販売されているメタクリル酸、アクリル酸エチル及びステアレス-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋したターポリマーの30%水性エマルジョンである。

【0027】また、アニオン性の両親媒性ポリマー(i i)₂は、次のものから選択することもできる：

(i i)₂(b)不飽和のオレフィン性カルボン酸型の少なくとも1つの親水性単位と、不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルを有する少なくとも1つの単位を含有するもの、特に不飽和のオレフィン性カルボン酸型の親水性単位が次の式(VI)：



[上式(VI)中、R¹がH又はCH₃又はC₂H₅を示す、すなわちアクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位である]のモノマーに相当し、不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルの脂肪鎖を有する単位が次の式(VII)：



[上式(VII)中、R¹がH又はCH₃又はC₂H₅(すなわちアクリレート、メタクリレート又はエタクリレート単位)、好ましくはH(アクリレート単位)又はCH₃(メタクリレート単位)を示し、R²が(C₁₀-C₃₀)アルキル、好ましくはC₁₂-C₂₂アルキル基を示す]のモノマーに相当するもの。

【0028】本発明の不飽和カルボン酸の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルには、例えばアクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ドデシル及び、それに相当するメタクリレート類、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル及びメタクリル酸ドデシルが含まれる。この種(i i)₂(b)のアニオン性の両親媒性ポリマーは、例えば米国特許第3915921号及び同4509949

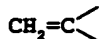
号において記載され、調製されている。

【0029】本発明で使用可能なアニオン性の両親媒性ポリマー(i i)₂(b)は、本質的に、以下のモノマーの混合物、特に：

(i)上述した式(V I I)において、R¹がH又はCH₃を示し、R²が12～22の炭素原子を有するアルキル基を示すエステル及びアクリル酸及び架橋剤で、例えば95～60重量%のアクリル酸(親水性単位)、4～40重量%のC₁₀-C₄₀アクリル酸アルキル(脂肪鎖を有する単位)と0～6重量%の架橋重合可能なモノマー、又は98～96重量%のアクリル酸(親水性単位)、1～4重量%のC₁₀-C₃₀アクリル酸アルキル(脂肪鎖を有する単位)と0.1～0.6重量%の架橋重合可能なモノマー、(i i)アクリル酸とメタクリル酸ラウリル、例えば66重量%のアクリル酸と34重量%のメタクリル酸ラウリル、から形成されるポリマーを示す。

【0030】前記架橋剤は、次の式：

【化222】



の基と、不飽和結合が互いに結合していない少なくとも1つの他の重合可能な基を含有するモノマーである。特に、ポリアリルエーテル、例えばポリアリルスクロース及びポリアリルペンタエリトリールを挙げることができる。

【0031】前記(i i)₂(b)クラスに列举されたポリマーの中で、本発明で最も好ましいものは、グッドリッチ社(Goodrich)からペムレン(Pemulen)TR1、ペムレンTR2、カルボポール(Carbopol)1382の商品名で販売されている製品、特に好ましくはペムレンTR1、及びS. E. P. C. 社からコーテックス(Coatex)SXの名称で販売されている製品である。

【0032】本発明で使用されるカチオン性の両親媒性ポリマー(i i)₃は、第4級化セルロース誘導体及びアミノ側基を有するポリアクリレート類から好ましく選択される。第4級化セルロース誘導体は、特に、(i i)₃(a)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基、例えば少なくとも8つの炭素原子を有するアルキルアリアル、アリアルアルキル又はアルキル基、又はそれらの混合物で変性された第4級化セルロース類、(i i)₃(b)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基、例えば少なくとも8つの炭素原子を有するアルキルアリアル、アリアルアルキル又はアルキル基、又はそれらの混合物で変性された第4級化ヒドロキシエチルセルロース類、である。アミノ側基を有するポリアクリレート類(i i)₃(c)は、第4級化されていてもいなくてもよく、疎水性基、例えばステアレス-20[ポリオキシエチレン化(20)ステアリアルアルコール]を含有する。

【0033】上述した第4級化セルロース類又はヒドロキシセルロース類に担持されるアルキル基は、好ましく

は8～30の炭素原子を有する。アリアル基は、好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を示す。

【0034】C₈-C₃₀脂肪鎖を有する第4級化アルキルヒドロキシエチルセルロースの例としては、アメルコール社から販売されている製品であるクアトリソフト(Quatrisoft)LM200、クアトリソフトLM-X529-18-A、クアトリソフトLM-X529-18-B(C₁₂アルキル)及びクアトリソフトLM-X529-8(C₁₈アルキル)、及びクロダ社(Croda)から販売されている製品であるクロダセル(Crodacel)QM、クロダセルQL(C₁₂アルキル)及びクロダセルQS(C₁₈アルキル)を挙げることができる。アミノ側基を有するポリアクリレート類の例としては、ナショナル・スターチ社(National Starch)のポリマー8781-124B又は9492-103を挙げることができる。

【0035】本発明において特に好ましくは、上述した(i i)₁型の非イオン性及び(i i)₂型のアニオン性両親媒性ポリマーが、さらに好ましくは(i i)₁(a)と(i i)₂(c)及び(i i)₂(a)と(i i)₂(b)のクラス

の両親媒性ポリマーが使用される。

【0036】本発明の組成物に使用される非イオン性、アニオン性又はカチオン性の両親媒性増粘ポリマーは、ケラチン繊維に適用される組成物の全重量に対して、好ましくは約0.01～10重量%、特に約0.1～5重量%の割合で存在する。

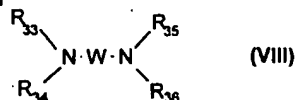
【0037】染色に適した媒体(又は支持体)は、一般的に、水、又は、水と水に十分には溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、C₁-C₄の低級アルカノール類、例えば、エタノール及びイソプロパノール；芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール、並びにそれらの類似物及び混合物を挙げることができる。溶媒は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1～40重量%、さらに好ましくは約5～30重量%の割合で存在し得る。

【0038】本発明の染色用組成物のpHは、一般的に約2～11、好ましくは約5～10である。このpHは、ケラチン繊維の染色で通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

【0039】酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

【0040】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(V I I I)：

【化223】



【上式(VIII)中、Wは、C₁-C₆アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₃₃、R₃₄、R₃₅及びR₃₆は、同一でも異なってもよく、水素原子又はC₁-C₆アルキル又はC₁-C₆ヒドロキシルアルキル基を表す】の化合物を挙げることができる。

【0041】上述したカチオン性直接染料類(i)に加えて、本発明の染色用組成物は、例えばカチオン性ではないアゾ染料、キサンテン染料、トリアリールメタン染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、ニトロベンゼン染料から選択され得る一又は複数の付加的な直接染料を含有してもよい。

【0042】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(類)(i)に加えて、酸化染色に対して従来から使用されている酸化ベースから選択される一又は複数の酸化ベースを含有するもので、このようなものとしては、特にパラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベースを挙げることができる。それらを使用する場合、酸化ベース(類)は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0005~12重量%、さらに好ましくは約0.005~6重量%である。

【0043】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(i)及び増粘ポリマー(ii)並びに酸化ベースに加えて、カチオン性直接染料(類)(i)及び酸化ベース(類)を使用して、得られた色調を変化させ又は色調を光沢に富むものにするために、一又は複数のカップラーをさらに含有してもよい。本発明の染色用組成物に使用可能なカップラーは、酸化染色において従来から使用されているカップラーから選択することができ、このようなものとしては、特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラー類を挙げることができる。カップラーが存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~10重量%、さらに好ましくは0.005~5重量%である。

【0044】また、本発明の染色用組成物は、毛髪の染色用組成物に常套的に使用されている種々のアジュバント、例えば酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、界面活性剤、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤、遮蔽剤及び不透明化剤をさらに含有してもよい。

【0045】言うまでもなく、当業者であれば、本発明

の染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないように、留意して任意の補足的な化合物を選択するであろう。

【0046】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば液体、シャンプー、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態とすることができる。それは、特定の増粘ポリマーを含有する組成物と、カチオン性直接染料(類)を含有する、微粉状であってもよい組成物とを、使用時に混合することにより得ることができる。

【0047】本発明のカチオン性直接染料(i)と増粘ポリマー(ii)の組合せが、酸化染色を意図した組成物に使用される場合(この場合は、必要に応じて一又は複数のカップラーの存在下で一又は複数の酸化ベースが使用される)、又は艶出し直接染色を意図した組成物に使用される場合、本発明の染色用組成物は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸のアルカリ金属塩類、過塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ、ラクターゼ及び2電子オキシドレダクターゼから選択される少なくとも1つの酸化剤をさらに含有してもよい。過酸化水素又は酵素の使用が特に好ましい。

【0048】また、本発明の他の主題は、上述した染色用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法にある。

【0049】本発明に係る染色方法の第一の変形例は、上述の少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させるものである。ケラチン繊維の発色に必要な時間は一般的には3~60分、特に5~40分である。

【0050】本発明に係る染色方法の第2の変形例は、上述した少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、最終的にすすぎしないものである。

【0051】この染色方法の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化ベースと少なくとも1つの酸化剤を含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化ベースを染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)を、別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、ついで該混合物をケラチン繊維に適用するもので、上述した増粘ポリマー(ii)は組成物(A1)又は組成物(B1)に含有されている。

【0052】この染色方法の他の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化剤を

含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(1)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)を、別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、ついで該混合物をケラチン繊維に適用するもので、上述した増粘ポリマー(11)は組成物(A2)又は組成物(B2)に含有されている。

【0053】本発明の他の主題は、多区画染色具又は染色「キット」又は任意の他の多区画包装システムにあり、その第1の区画部は上述した組成物(A1)又は(A2)を含み、第2の区画部は上述した組成物(B1)又は

(B2)を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されているものを挙げることができる。

【0054】

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これらは、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1ないし3：以下の表に示す3つの直接染色用組成物を調製した：(全ての含有量はグラムで表した)

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
式(I1)のカチオン性直接染料	0.2		
式(I14)のカチオン性直接染料		0.2	
式(IV27)のカチオン性直接染料			0.1
アクゾ社からダブラールT212の名称で販売されているオキシエチレン化(66EO)及びオキシプロピレン化(14PO)されたC ₁₆ -C ₁₈ アルコールのジウレタン(HMD)	1.0AM*		
アライド・コロイツ社からサルケア SC90の名称で30重量%エマルジョンとして販売されているメタクリル酸/アクリル酸エチル/ステアレス10アリルエーテルの架橋したターポリマー		1.0AM*	
グッドリッチ社からベムレン TR1の名称で販売されているアクリル酸/C ₁₀ -C ₃₀ アクリル酸アルキルの架橋したコポリマー			1.0AM*
エタノール	10	10	10
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	pH9にする量	pH9にする量	pH9にする量
脱塩水	全体を100にする量	全体を100にする量	全体を100にする量

AM*は活性物質を示す

【0055】上述した各々の組成物を、白髪を90%含有するナチュラルなグレイの髪に30分間適用した。ついで、髪を束をすすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、ついで乾燥した。髪は次の表に示す色調に染色された：

【表2】

実施例	得られた色調
1	光沢のある赤色
2	光沢のあるオレンジ色
3	光沢のある紫色